



Pro gradu -tutkielma
Geologia

KEMIALLISET OSITTAISUUTTOTEKNIIKAT JA MINERALOGINEN TUTKIMUS
MOREENIN METALLIEN ESIINTYMISMUOTOJEN SELVITTÄMISESSÄ HAUKIPUTAAN-
KIIMINGIN ALUEELLA POHJOIS-POHJANMAALLA

Petja Toivanen

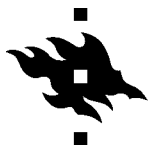
2018

HELSINGIN YLIOPISTO
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA
GEOTIETEIDEN JA MAANTIETEEN LAITOS
GEOLOGIA

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Laitos/Institution– Department Geotieteiden ja maantieteen laitos	
Tekijä/Författare – Author Petja Toivanen			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Kemialliset osittaisuuttomenetelmät ja mineraloginen tutkimus metallien esiintymismuodon selvittämisessä Haukiputaan-Kiimingin alueella Pohjois-Pohjanmaalla			
Oppiaine /Läroämne – Subject Geologia			
Työn laji/Arbetets art – Level Pro Gradu		Aika/Datum – Month and year 12/2018	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 77
Tiivistelmä/Referat – Abstract <p>Haukiputaan ja Kiimingin alueella sijaitseva Pohjois-Pohjanmaan, eli Kiimingin vulkaanis-sedimenttinen liuskejakso sisältää litostratigrafisten tulkintojen ja kansannäytteiden perusteella SEDEX-tyyppisten sinkki-, kupari-, lyijy- ja hopeamalmien suhteen potentiaalisia yksikköjä. Sinkin ja kuparin sulfidimalmien suhteen erityisen kriittisiä ovat alueella yleisesti esiintyvät fyliitit ja mustaliuskeet, kun taas lyijyn sulfidimalmin ja hopean suhteen kriittisiä ovat alueella esiintyvät dolomiittipitoiset kivet. Aiemmin tehdyissä moreenin kohteellisissa malmitutkimuksissa ei löytynyt varsinaisia malmiesiintymiä, mutta kohonneita raskasmetallien kokonaispitoisuuksia kyllä. Samojen tutkimusten yhteydessä tehtiin moreenin hienofraktioliel joukko erilaisia kemiallisia osittaisuuttoanalyysejä, joiden tarkoitus oli selvittää raskasmetallien (Co, Cu, Ni, Pb, Zn) geokemiallinen fraktioituminen.</p> <p>Tässä työssä käsitellään ensimmäistä kertaa osittaisuuttojen tuloksia 20 näytteestä, jotka sijaitsevat pääasiassa malmipotentialisiksi arvioiduilla alueilla. Käsiteltäviä osittaisuuttomenetelmiä ovat sulfidiselektiiviset $KClO_3$-HCl-uutto ja H_2O_2-askorbiinihappouutto, heikosti sitoutuneita metalleja liuottava sitruunahappouutto, sekä sekvenssiuutto. Kokonaispitoisuudet määriteltiin $HNO_3 + HCl + HF + HClO_4$-kokonaisliuotuksella ja XRF-analyysillä. Lisäksi kymmenestä näytteestä valmistettiin kiillotettu ohuthie, joiden mineraloginen koostumus määritettiin erityisesti sulfidien esiintymisen osalta SEM-EDS:n avulla.</p> <p>Sinkin, kuparin ja lyijyn suhteen malmipotentialisilla alueilla kyseiset metallit ovat sitoutuneet pääosin moreenin sulfidifraktioon. Mineraloginen tutkimus osoittaa, että erityisesti kuparikiisua ja sinkkivälkettä esiintyy huomattavia määriä. Osittaisuuttomenetelmien tehokkuudessa ei ollut huomattavissa suuria eroja, joskin $KClO_3$-HCl-uutto oli aavistuksen tehokkaampi, kuin H_2O_2-askorbiinihappouutto. Sekvenssiuuton sulfidiselektiivinen uutto osoittautui lyijyn osalta heikoksi verraten muihin sulfidiselektiivisiin menetelmiin. Tulokset osoittavat, että osittaisuuttomenetelmien käyttö ja mineraloginen tutkimus ovat hyödyllisiä apuvälineitä metallien esiintymismuotojen selvittämisessä ja malminetsinnässä.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Geokemiallinen fraktioituminen, Osittaisuutto, Sekvenssiuutto, Malminetsintä, Pohjois-Pohjanmaan liuskejakso			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of Science		Laitos/Institution– Department Department of Geosciences and Geography	
Tekijä/Författare – Author Petja Toivanen			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Chemical partial extraction methods and mineralogical study in defining the mode of occurrence of metals in Haukipudas-Kiiminki-area in North Ostrobothnia, Finland			
Oppiaine /Läroämne – Subject Geology			
Työn laji/Arbetets art – Level Master's thesis		Aika/Datum – Month and year 12/2018	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 77
<p>Tiivistelmä/Referat – Abstract</p> <p>North Ostrobothnian, or Kiiminki volcanic-sedimental schist belt, which is located in Haukipudas-Kiiminki-area in northern Finland, contains, according to lithostratigraphic interpretation and found ore-bearing rocks, potential units for occurrence of SEDEX-type zinc, copper, lead and silver sulphide ores. Commonly found in the area, phyllites and black shales are critical for occurrence of zinc and copper ores, whereas dolomite-bearing rocks are critical for occurrence of lead and silver ores. However, the previous geological study in the area has been sparse. During previous detailed ore studies of moraine in the area no actual ore deposits were found, but some elevated heavy metal total concentrations were detected. Simultaneously with the previously mentioned studies, a handful of different kinds of chemical partial extraction analyses were carried out for the fine-grained fraction of moraine. The meaning of these analyses was to find out the geochemical fractioning of heavy metals (Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in the area.</p> <p>The results of chemical partial extraction analyses for 20 samples that are mainly taken from potentially ore critical areas are now discussed for the first time. The partial extraction methods discussed here are sulphide selective $\text{KClO}_3\text{-HCl}$-extraction and H_2O_2-ascorbic acid-extraction, labile selective citric acid extraction and sequential extraction. Total concentrations were analyzed using $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$ – total dissolution and XRF-analysis. Furthermore, polished thin sections were prepared of ten samples. The mineralogical composition, especially the occurrence of sulphides, was analyzed from thin sections using SEM-EDS.</p> <p>The results show that zinc, copper and lead were mostly associated to the sulphide fraction of moraine in the areas where the metals in question are considered ore potential. The mineralogical study shows, that especially chalcopyrite and sphalerite are present in great numbers. There were no significant differences in effectivity of different partial extraction methods, although $\text{KClO}_3\text{-HCl}$-extraction was a little bit more effective than H_2O_2-ascorbic acid-extraction. The effectivity of the sulphide selective phase of sequential extraction to lead was weaker compared to other sulphide selective methods. The results suggest that partial extraction methods and mineralogical study are useful tools in defining geochemical fractioning and ore prospecting in moraine.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Geochemical fractioning, Partial Extraction, Sequential extraction, Ore prospecting, North Ostrobothnian schist belt			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Sisällysluettelo

	Sivu
1. JOHDANTO	4
2. GEOLOGINEN TAUSTA	6
2.1. Kallioperä ja malmipotentiaali	6
2.2. Glasiaalihistoria	9
3. AINEISTO JA TUTKIMUSMENETELMÄT	10
4. TULOKSET	14
4.1. Geokemialliset analyysit	14
4.1.1. Kokonaisliuotuksella määritetyt pitoisuudet	14
4.1.2. XRF:llä määritetyt pitoisuudet	16
4.1.3. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla määritetyt pitoisuudet	17
4.1.4. Kaliumkloraatti-suolahappouutolla määritetyt pitoisuudet	19
4.1.5. Sitruunahappouutolla määritetyt pitoisuudet	22
4.1.6. Sekvenssiuutolla määritetyt pitoisuudet	24
4.2. Geokemiallisten analyysien tulosten vertailu	27
4.3. Mineralogiset tulokset	34
5. TULOSTEN TARKASTELU	41
5.1. Koboltti	43
5.2. Kupari	44
5.3. Nikkeli	45
5.4. Lyijy	46
5.5. Sinkki	47
6. JOHTOPÄÄTÖKSET	49
7. KIITOKSET	49
8. VIITTELUETTELO	50
LIITTEET	52

1. JOHDANTO

Pohjois-Pohjanmaan, eli Kiimingin liuskejaksoa on litostratigrafisen tulkinnan, sekä löydettyjen kansannäytteiden perusteella pidetty malmipotentialisena sedimenttisekshalatiivisten (SEDEX-tyyppisten) malmien suhteen (Korkiakoski 2002). SEDEX-tyyppisiä malmeja syntyy, kun malmeja sisältäviä hydrotermisiä fluideja saostuu yleensä matalahkoon meriympäristöön (Colín-García et al. 2016). Erityisesti kriittisiä ovat kupari- ja sinkkimalmien osalta Haukiputaan fylliitti-mustaliuske-vulkaniitti-serti-assosiaatio ja lyijy- ja hopeamalmien osalta Kiimingin ja Vepsän dolomiittimuodostumat (Korkiakoski 2002). Geologisten ja malmipotentialisten ominaisuuksiensa puolesta alue on saman tyyppinen esimerkiksi Hammaslahden kuparimalmi-alueen ja Salahmin turbidiittisen liuskealueen kanssa (Korkiakoski ja Laajoki 1988, Korkiakoski 2002).

Mustaliuskeet ovat hienorakeisia klastisia hiilipitoisia sedimenttikiviä, jotka pääasiassa syntyvät pieniin, suljettuihin sedimenttialtaisiin tai mannerjalustoihin (Tourtelot 1979, Lecomte et al. 2014). Niiden syntyolosuhteiden hapettomuuden vuoksi ne ovat usein rikastuneita orgaanisesta aineksesta ja biogeenisten prosessien ja pelkistävien olosuhteiden vaikutuksesta ne sisältävät usein suuria pitoisuuksia metalleja ja niiden sulfidimineraaleja (Tourtelot 1979, Loukola-Ruskeeniemi 1999, Lecomte et al. 2014). Mustaliuskeessa kuparin yleinen sulfidimineraali on kuparikiisu, sinkin sinkkivälke, nikkelin magneetikiisu ja pentlandiitti ja koboltin rikkikiisu (Lecomte et al. 2014). Sinkkivälkkeen ja kuparikiisun lisäksi myös lyijyn sulfidimineraali lyijyhohde on yleinen SEDEX-tyyppinen malmimineraali (Emsbo 2009), joka usein esiintyy dolomiitin yhteydessä (mm. Maghfouri ja Hosseinzadeh 2018) samoin kuin Pohjois-Pohjanmaan liuskejaksolla on arveltu esiintyvän.

Huolimatta tiedetystä malmipotentialista geologinen ja malminetsinnallinen tutkimustieto alueelta on ollut vähäistä. Tämän vuoksi Geologian tutkimuskeskus (GTK) teki vuosien 1990–1999 välisenä aikana massiivisten sinkki-kupari-lyijy- ja hopeasulfidimalmien, sekä kullan etsintöjä, jotka tehtiin osittain yhteistyössä Oulun yliopiston geotieteiden laitoksen Pohjois-Pohjanmaan malmiprojektin (PoPoMa, Alapieti et al. 2000) kanssa. Näissä tutkimuksissa ei löytynyt varsinaisia malmiesiintymiä, mutta kohteellisessa moreeninäytteenotossa edellä mainituilla malmikriittisillä alueilla löytyi ko-

honneita metallipitoisuuksia (Korkiakoski 2002). Samojen tutkimusten yhteydessä Oulun yliopiston geotieteiden laitos teki osalle kerätyistä näytteistä myös joukon erilaisia kemiallisia osittaisuuttoa, joiden tuloksia ei ole aiemmin käsitelty.

Kemiallisten osittaisuuttomenetelmien avulla on mahdollista selvittää metallien geokemiallinen fraktioituminen. Geokemiallisella fraktioitumisella tarkoitetaan alkuaineen kokonaispitoisuuden jakautumista useisiin eri esiintymismuotoihin ja analyttisiä menetelmiä eri esiintymismuotojen erottamiseksi (Tack ja Verloo 1995). Metallien eri esiintymismuotoja voivat olla esimerkiksi labiilit, eli heikosti sitoutuneet, karbonaatteihin sitoutuneet, rauta- ja mangaanioksideihin sitoutuneet, orgaaniseen ainekseen tai sulfideihin sitoutuneet ja residuaaliin, eli esimerkiksi silikaatteihin sitoutuneet (Tessier et al 1979).

Tässä työssä tarkasteltavia menetelmiä ovat sulfidiselektiiviset kaliumkloraaatti-suolahappouutto ($\text{KClO}_3 + \text{HCl}$) ja vetyperoksidi-askorbiinihappouutto ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (Chao ja Sanzalone 1977), heikosti sitoutuneita metalleja liuottava sitruunahappouutto, sekä useita eri fraktioita usealla peräkkäisellä uutolla liuottava sekvenssiuutto (Tessier et al. 1979). Erilaisia yksittäisiä osittaisuuttomenetelmiä ja sekvenssiuuttoa on käytetty ja käytetään edelleen enimmäkseen ympäristögeologisissa tutkimuksissa (mm. Rao et al. 2008, Queiroz et al. 2018, Roebbert et al. 2018). Malminetsinnässäkin niitä on käytetty jonkin verran, mutta vähemmän. Sekvenssiuuton käyttöön liittyy monia konseptualistisia ja operationaalisia ongelmia (Bacon ja Davidson 2008, Anju ja Banerjee 2010), mutta silti sitä pidetään yhä hyödyllisenä työkaluna geokemiallisen fraktioitumisen selvittämisessä (Bacon ja Davidson 2008).

Osalle näytteistä valmistettiin kiillotetut ohuthieet, joista määritettiin niiden mineraloginen koostumus SEM-EDS:n avulla. Mineralogisella tutkimuksella pyrittiin osaltaan selittämään ja saamaan varmennusta osittaisuuttoa tuloksiin. Ennen kaikkea etsittiin tutkittujen metallien malmimineraaleja, kuten kuparikiisua, sinkkivälkettä ja lyijyhohdetta. Moreenista valmistettujen ohuthieiden mineralogisen koostumuksen voidaan katsoa vastaavan melko hyvin kallioperän koostumusta, koska moreenin lyhyen rapautumishistorian vuoksi se ei ole ehtinyt muuttua merkittävästi kemiallisesti verraten kallioperään, josta se on peräisin (mm. Kauranne et al. 1992, McMartin ja McClenaghan 2001, De Vos ja Tarvainen, Sarala ja Peuraniemi 2007).

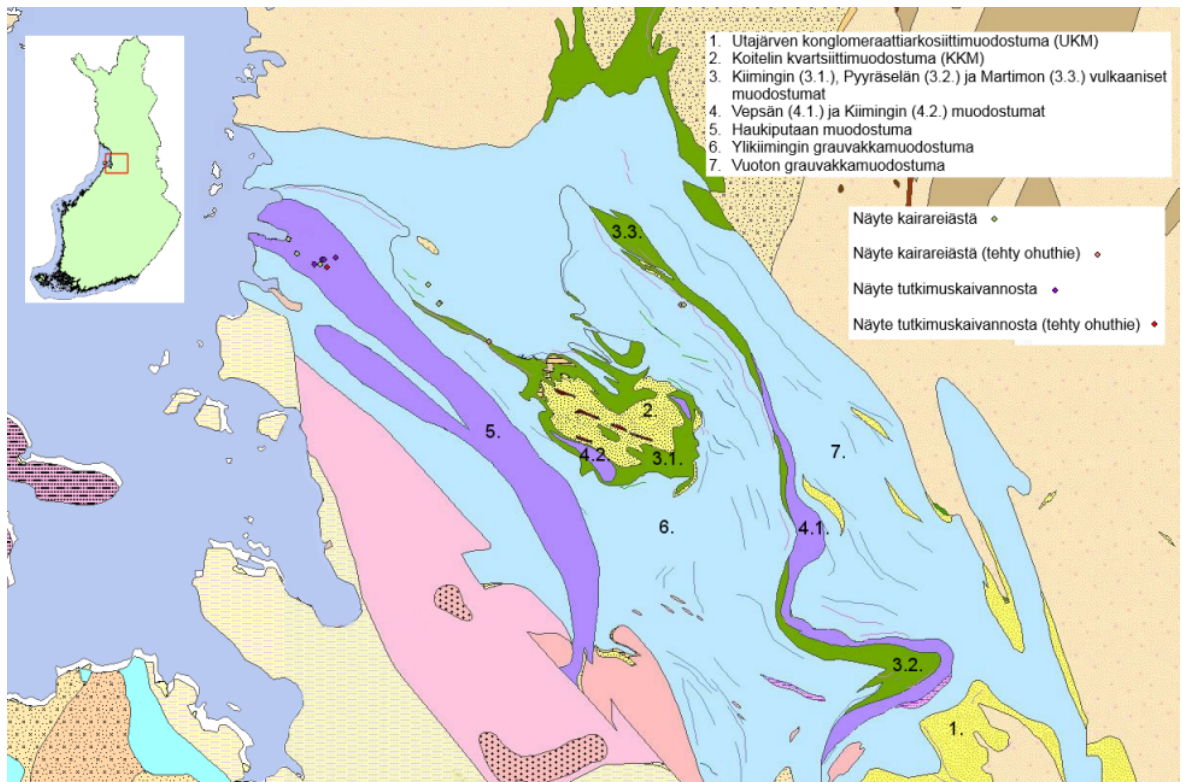
GTK:n ja Oulun yliopiston geotieteiden laitoksen 1990-luvun malmitutkimusten yhteydessä suoritettujen moreenin kemiallisten analyysien tuloksista selvitetään nyt ensimmäistä kertaa viiden raskasmetallin (Co, Cu, Ni, Pb, Zn) esiintymismuodot erityisesti Pohjois-Pohjanmaan liuskejakson malmipotentialisiksi arvioitujen kohteiden moreenissa. Eri menetelmien tehokkuutta tarkastellaan vertailemalla menetelmiä toisiinsa, sekä kokonaispitoisuuksiin, jotka on selvitetty kokonaisliuotuksella sekä XRF-analyysillä. Myös kokonaisliuotuksen ja XRF-analyysin tehokkuutta vertaillaan. Lisäksi selvitetään, antavatko tulokset varmistusta alueen malmipotentialille selvittämällä, kuinka paljon kemiallisten analyysien mukaan metalleja on kiinnittyneenä sulfideihin ja esiintyykö mineralogisen tutkimuksen mukaan tutkittavien metallien malmimineraaleja alueen moreenissa. Samalla tehdään myös yleiskatsaus muihin mahdollisiin mineralogisiin havaintoihin, erityisesti kultaan ja hopeaan, joita alueelta on löytynyt (Korkiakoski 2002, Alapieti et al. 2000).

2. GEOLOGINEN TAUSTA

2.1. Kallioperä ja malmipotentiali

Tutkimusalue sijaitsee Pohjois-Pohjanmaan vulkaanis-sedimenttisen liuskejakson alueella, jota kutsutaan myös Kiimingin liuskejaksoksi. Kiimingin liuskejakso on osa paleoproterotsooisia karjalaisia liuskealueita eli karjalaisia muodostumia, jotka koostuvat arkeeseen kallioperän päälle kerrostuneista sedimenteistä ja vulkaniiteista, jotka päätyivät noin 1900 miljoonaa vuotta sitten svekofenniseen vuoripoimutukseen (Lehtinen et al. 2005). Alueen länsi- ja luoteispuolilla on noin 1830 Ma vuotta sitten muodostuneita svekofennisiä granitoideja ja 600–1200 Ma vuotta sitten kerrostunut metamorfoitumaton Muhoksen savikivimuodostuma (Honkamo 1988, 1989, Korkiakoski 2002). Liuskejakson pohjois- ja itäpuolilla on arkeista pohjagneissiä.

Alueen litologia koostuu pääasiassa turbidiittisen alkuperän omaavista meta-sedimenteistä, joihin lukeutuvat karkearakeiset metagrauvakat, fylliitit ja kiilleliuskeet. Lisäksi on havaittavissa konglomeraattisia välikerroksia ja oletettavasti turbidiittialtaan täyttyneitä syöttökanavia edustavia linssejä. Alueelle ominainen piirre on Haukiputaalta alkava, luode-kaakko suuntainen Haukiputaan fylliitti-mustaliuske-vulkaniitti-sertti-assosiaatio, eli Haukiputaan muodostuma (Kuva 1), jossa on kiilleliuskeiden ja fylliittien ohella paljon kiisupitoista mustaliusketta ja grafiittiliusketta, sekä tholeiittisia, MORB-tyyppisiä metavulkaniitteja ja serttejä (Honkamo 1988, 1989, Korkiakoski 2002). Tätä jaksoa pidetään mahdollisesti malmikriittisenä.



Kuva 1. Kiimingin liuskejakson kallioperän Korkiakosken (2002) stratigrafisen tulkinnan mukaan jaotellut yksiköt 1–7. Käsitteltävät näytenpisteet ovat merkittynä eri värein riippuen, onko näyte kairatusta näytteestä, vai tutkimuskaivantonäytteestä, ja onko näytteestä tehty ohuthietä.

Alueelta on vaikeaa tehdä luotettavaa litostratigrafista tulkintaa johtuen kalliopaljastumien vähäisyydestä ja selvien johtohorisonttien puuttumisesta. Lisäksi voimakas tektoninen toiminta on sekoittanut eri muodostumien alkuperäiset kerrostumissuhteet. Tois-

taiseksi uusin, Korkiakosken (2002) esittämä litostratigrafinen tulkinta olettaa sedimentoita altaan, joka synnytti Kiimingin liuskejakson, täyttyneen loogisen kehityksen mukaan. Tämä tulkinta korjaa joitakin vanhemman, Honkamon (1989) esittämän tulkinnan epäloogisuuksia, kuten miten grauvakat olisivat kerrostuneet suoraan pohjagneissin päälle, tai miten matalan veden pitkälle rapautunut kvartsiitti olisi kerrostunut turbidiittialtaan grauvakoiden väliin ja epävakaiden olosuhteiden synnyttämien MORB-tyyppisten vulkaniittien päälle.

Tulkinnan mukaan arkeisen pohjagneissin päälle olisi kerrostunut ensimmäisenä alueen kaakkoisnurkasta löytyvä Utajärven konglomeraatti-arkosiittimuodostuma (Korkiakoski 2002, Kuva 1), josta löytyneet sedimenttirakenteet ja materiaalin pitkälle rapautuneisuus viittaavat sen kerrostumisympäristön olleen matalaa joki-, ranta-, tai deltaympäristöä. Seuraavaksi samankaltaisen koostumuksensa perusteella varsin samantyyppiseen ympäristöön olisi kerrostunut alueen keskiosasta löytyvä Koitelin kvartsiitti-(konglomeraatti)muodostuma. Tämän jälkeen tulkinnan mukaan kerrostui Kiimingin, Pyyräselän ja Martimon vulkaaniset muodostumat. Vulkaniittien MORB-tyyppisyys muistuttaa valtamerten keskiselänteiden basaltteja, mutta kuitenkin muodostumien asema kvartsiittien yhteydessä, kuten myös niiden osittain tuffiittinen luonne, viittaavat kerrostumisympäristön olleen matala meri, johon on syntynyt syviä ruhjeita. Niin ikään matalaan mereen ovat kerrostuneet vulkaniittimuodostumien päällä sijaitsevat Kiimingin muodostuman yläosa ja Vepsän dolomiitti-mustaliuske-muodostumat. Näitä muodostumia on pidetty potentiaalisina paikkoina lyijy-hopeamalmien esiintymiselle, niin sanottuna ”lyijytaskuna”.

Seuraavaksi matala meri syveni äkisti, minkä seurauksena syntyi altaan täyttäneet Ylikiimingin ja Vuoton grauvakat, kuten myös jo mainittu Haukiputaan muodostuma (Korkiakoski 2002). Haukiputaan fylliitti-mustaliuske-vulkaniitti-sertti-assosiaation muodostuminen oli monimutkainen prosessi, mihin liittyi voimakas hydrotermien komponentti ja metallirikkaiden fluidien virtauksia. Sen voi todeta syntyneen selkeästi syvempään ympäristöön kuin koostumukseltaan jokseenkin samankaltaiset Vepsän ja Kiimingin muodostumat, sillä siitä puuttuu matalalle merelle tyypilliset dolomiitit. Lisäksi Haukiputaan muodostumasta löytyy syvistä, vaippaan asti ylettyvistä ruhjeista kertovia komaattisia kiviä, sekä laaja, vulkaaninen keskus, johon viittaa voimakas painovoima-anomalia. Haukiputaan muodostuman on tulkittu olevan potentiaalinen SEDEX-tyyppisten sinkki-kuparimalmien synnylle, varsinkin sen sisältävät grafiitti-

pitoiset ja serttivälikerroksia sisältävät fylliittiset sedimentit. Vähitellen allas alkoi täyttyä turbidiittigrauvakoista. Vielä Ylikiimingin grauvalkamuodostumassa on havaittavissa vulkanismista ja fluiditoiminnasta kertovia mustaliuskevälikerroksia, jotka kuitenkin puuttuvat Vuoton grauvalkasta. Vuoton grauvalkasta löytyy konglomeraattisia kanavamuodostumia, jotka indikoivat muodostuman kerrostumisympäristön proksi-maalista luonnetta.

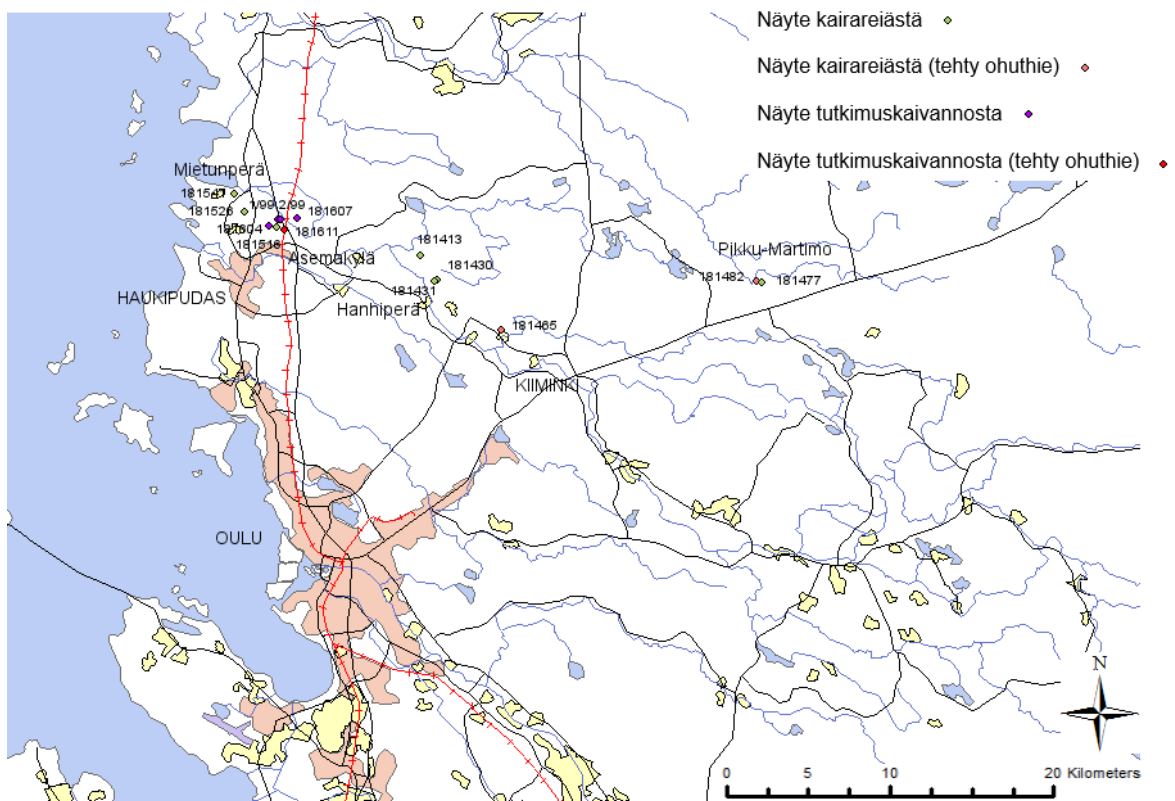
2.2. Glasiaalihistoria

Maaperägeologisesti alue on pääosin pohjamoreenia, joskin Kiiminkijoki-laaksossa moreenin päällä esiintyy jokisedimenttiä (Korkiakoski 2002). Alueella on viitteitä kahdesta eri jäätikön kulkusuunnasta. Näistä alempi, varhais-Veikselkautisen jäänvirtaussuunnan (320–340°) mukainen, moreenipatja on väriltään harmaata, koostumukseltaan melko homogeenistä ja kivilajikoostumukseltaan hyvin alueen kivilajeja vastaavaa (Hirvas 1991, Korkiakoski 2002). Ylempi, myöhäis-Veikselkautisen jäänvirtaussuunnan (280–290°) mukainen, moreenipatja on puolestaan väriltään ruskeanharmaata, koostumukseltaan hiekkaisempaa ja kivilajikoostumukseltaan heterogeenisempää, joskin silti pääosin alueen kivilajistoa vastaavaa. Alueen erikoislaatuinen piirre on erityisen kova, näytteenottoa hankaloittava maalaji, jota kutsutaan ”betoni-moreeniksi” (Nenonen et al. 2000). Sitä esiintyy erityisesti Haukiputaan seudulla ja se on saattanut syntyä kiisupitoisen moreenin kuivumisen tuloksena.

Kiimingin liuskejakson alue tuli esiin jäätikön alta noin 10 000 vuotta sitten (Patton et al. 2017). Jäätikön vetäydyttyä alue oli Ancylys-järven ja sitä seuranneiden Itämeren vaiheiden piirissä, kunnes postglasiaalisen maankohoamisen myötä nousi merenpinnan yläpuolelle vasta noin 2000 vuotta sitten. Nykyinen maankohoaminen alueella on noin 10 mm vuodessa (Rosentau et al. 2012), minkä vuoksi Kiiminkijoen suisto siirtyy merta kohti noin kilometrin sadassa vuodessa.

3. AINEISTO JA TUTKIMUSMENETELMÄT

Tässä työssä käsitellään GTK:n ja Oulun yliopiston geotieteiden laitoksen yhteistyössä 1990-luvulla Pohjois-Pohjanmaan malmiprojektin yhteydessä kerättyä aineistoa. Moreeninäytteet otettiin Haukiputaan ja Kiimingin kuntien alueilta sekä kairauksen yhteydessä, että tutkimuskaivannoista. Kairareikänäytteet ovat peräisin voimakas-tehoisen paineilmalaitteiston avulla kallioperään asti kairatuista rei'istä, joita Geopale Oy kairasi yhteensä 145 kappaletta (Korkiakoski 2002). Tutkimuskaivantoja tutkimuksen aikana kaivettiin kaivinkoneella näytteidenottoa varten yhteensä 114 kappaletta, joista tässä työssä käsiteltävät pisteet sijaitsevat kaikki Haukiputaan Asemankylän alueella, jossa tutkimuskaivantoja tehtiin kaikkiaan 43 kappaletta (Kuva 2).



Kuva 2. Näytepisteiden sijainti kartalla. Kaikki näytepisteet sijaitsevat Oulun pohjoispuolella, Haukiputaan ja Kiimingin entisten kuntien alueilla. Kahdeksan näytepistettä sijaitsee Haukiputaan asemankylän ja Mietunperän alueilla, neljä Hanhiperän alueella ja kaksi Pikku-Martimossa. Pohjakartta Maanmittauslaitokselta.

Yksityiskohtaisemmin tutkimukset on kuvattu Korkiakosken raportissa (2002) ja PoPoMa-loppuraportissa (Alapieti et. al. 2000). Kaikista moreeninäytteistä käsiteltäväksi valikoitiin 20, jotka ovat pääasiassa peräisin anomaalisiksi tai malmipotentialisiksi arvioidulta Haukiputaan asemakylän ja Mietunperän alueilta, sekä Kiimingin Hanhiperän alueelta (Kuva 2, Taulukko 1).

Moreeninäytteiden hienofraktiolle ($< 0,06$ mm) tehtiin Oulun yliopistolla joukko geoke-miallisia analyysejä, joiden tässä käsiteltäviä tuloksia ei ole aikaisemmin julkaistu. Metallien kokonaispitoisuuksien selvittämiseksi kaikille näytteille tehdyn typpihappo-suolahappo-fluorivetyhappo-perkloorihappo ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$)-kokonais-liuotuksen lisäksi suurimmalle osalle näytteistä tehtiin myös XRF-analyysi (Taulukko 1). Metallien esiintymismuodon selvittämiseksi osalle näytteistä tehtiin joukko erilaisia osittaisuuttoa, joihin lukeutui kolme erilaista yksittäistä osittaisuuttoa, sekä sekvenssiuutto (Taulukot 1 ja 2). Kolme tässä tutkimuksessa käytettyä yksittäistä osittaisuuttomenetelmää ovat sulfidiselektiiviset kaliumkloraatti-suolahappouutto ($\text{KClO}_3 + \text{HCl}$) ja vetyperoksidi-askorbiinihappouutto ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), sekä heikosti sitoutunutta ainesta liuottava sitruunahappouutto. Näistä uutoista kaksi ensiksi mainit-tua tehtiin Chao ja Sanzolonen artikkelin (1977) mukaan. Näytteiden sekvenssiuutossa käytettiin Tessier et al. vuonna 1979 kehittämää mallia (Taulukko 2). Kaikista uutoista saatujen liuoksien alkuainepitoisuudet määritettiin atomiabsorbtiometriin (AAS) avulla (Welz ja Sperling 2008).

Taulukko 1. Tutkitut näytteet, niiden koordinaatit, syvyys metreinä, maalaji, jos on tiedossa, sekä kullekin näytteelle tehdyt analyysit.

Näytekoodi	Koordinaatit (EUREF-FIN)		Syvyys (m)	Maalaji	Analyysit 1						
	x	y			1	2	3	4	5	6	7
Kairareikänäytteet											
181413 15-25	434014	7231023	1,5–2,5	Mr	x	x		x	x	x	x
181430 10-16	434983	7229514	1,0–1,6	HkMr	x	x		x	x	x	x
181431 10-20	434883	7229454	1,0–2,0		x	x					x
181431 20-30	434883	7229454	2,0–3,0	Mr	x	x		x	x	x	x
181431 30-40	434883	7229454	3,0–4,0		x	x					x
181465 60-70	438991	7226385	6,0–7,0		x	x				x	x
181477 12,5-13,7	455065	7229349	1,25–1,37	HkMr	x	x		x	x	x	x
181482 50-53	454790	7229399	5,0–5,3		x	x				x	x
181516 40-46	425078	7232785	4,0–4,6	Mr	x	x		x	x	x	x
181526 50-60	423108	7233669	5,0–6,0	Mr	x	x		x	x	x	x
181526 60-74	423108	7233669	6,0–7,4	Mr	x	x		x	x	x	x
181541 30-40	422444	7234852	3,0–4,0		x	x		x	x	x	x
181541 40-45	422444	7234852	4,0–4,5		x	x					x
Tutkimuskaivantonäytteet											
181604 30	424595	7232833	3,0	RpKa	x	x		x	x	x	x
181607 15	426350	7233329	1,5	HkMrBet	x	x		x	x	x	x
181607 20	426350	7233329	2,0	HkMr	x	x		x	x	x	x
181607 25	426350	7233329	2,5	HkMr	x	x		x	x	x	x
181611 40	425594	7232575	4,0		x					x	x
1/99 30	425212	7233187	3,0	Mr	x						
2/99 30	425364	7233231	3,0	Mr	x						
1 Analyysit	1. Kokonaisliuotus										
	2. XRF										
	3. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutto (H ₂ O ₂ + C ₆ H ₈ O ₆)										
	4. Kaliumkloratti-suolahappouutto (KClO ₃ + HCl)										
	5. Sitruunahappouutto										
	6. Sekvenssiuutto										
	7. Mineraloginen koostumus ohuthieestä										
2 Koboltin osalta XRF-analyysijä ei tehty											

Taulukko 2. Työssä käsiteltävät uuttomenetelmät, sekä fraktiot, joita ne liuottavat.

Uuttomenetelmä	Liukeneva fraktio
<i>Yksittäisuutot</i>	
Kaliumkloraatti-suolahappouutto ($\text{KClO}_3 + \text{HCl}$)	Sulfidit
Vetyperoksidi-askorbiinihappouutto ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	Sulfidit
Sitruunahappouutto	Heikosti sitoutuneet
Typpihappo-suolahappo-fluorivetyhappo-perkloorihappouutto ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$)	Kokonaisliuotus
<i>Sekvenssiuutto Tessier et al. (1979) mukaan</i>	
1. 0,5-M magnesiumkloridi-heksahydraatti ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Heikosti sitoutuneet
2. 1-M Natriumasetaatti (NaOAc)	Karbonaatit
3. 0,04-M Hydroksyyliammonium hydrokloridi ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)	Fe-Mn-oksidit
4. 0,02-M typpihappo (HNO_3) + 30 % H_2O + 3,2-M ammoniumasetaatti (NH_4OAc)	Orgaaninen aines ja sulfidit
5. Typpihappo-suolahappo-fluorivetyhappo-perkloorihappouutto ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$)	Residuaali, esim. silikaatit

Tuloksien vertailua varten tehdyt diagrammit tehtiin käyttäen Microsoft Excel -taulukko-ohjelmaa. Karttojen pohjakartat ovat peräisin Maanmittauslaitoksen ja kallioperäkartat GTK:n paikkatietoaineistosta, jotka muokattiin käyttäen ArcGIS®-paikkatieto-ohjelmaa. Lopulliset kartat, joissa on mukana diagrammit, tehtiin käyttäen Corel PaintShop Pro X9® -kuvankäsittelyohjelmaa.

Kymmenen näytteen raskaasta hiekkafraktiosta valmistettiin kiillotetut ohuthieet (Taulukko 1). Hieiden mineraloginen koostumus tutkittiin Helsingin yliopiston JEOL JSM-T330-pyyhkäisy-elektronimikroskoopin (SEM, Scanning Electron Microscope) BSE-kuvan (Backscattered electron image) ja Oxford Si(Li) EDS:n (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) avulla. Ennen kuin hieet tutkittiin SEM:llä, ne päällystettiin 20–25 nm hiilipäällysteellä Cressington Carbon Coater -päällystyslaitteella. SEM:n mittausaika oli 60 s ja kiihdytysjännite oli 20keV. Tarkoitus ei ollut tehdä kokonaisvaltaista selvitystä hieiden mineralogiasta, vaan ensisijaisesti selvittää, onko näytteistä löydettävissä tutkittavien metallien malmimineraaleja, jotka pääosin ovat sulfideja. SEM:n toimintaperiaatteen mukaisesti raskaammat mineraalit, kuten sulfidit, ovat erotettavissa BSE-kuvassa kirkkaampina. Lupaavilta vaikuttavista rakeista selvitettiin niiden kemiallinen koostumus EDS:n ja IDFix®-tietokoneohjelman avulla. Kemiallisen koostumuksen perusteella määritettiin rakeen sisältämät mineraalit.

4. TULOKSET

4.1. Geokemialliset analyysit

4.1.1. Kokonaisliuotuksella määritetyt pitoisuudet

Koboltin kokonaisliuotuksella saadut pitoisuudet ovat välillä 12–46 ppm. Piste 181431 ylin näyte (181431 10-30) on pitoisuudellaan 43 ppm noin kaksi kertaa suurempi kuin alemmat kaksi näytettä (Taulukko 3). Piste 181526 molemmat näytteet ovat pitoisuudeltaan samaa kokoluokkaa (38 ppm ja 32 ppm), ylemmän 181526 50-60 ollen hieman suurempi. Piste 181541 alemman näytteen 181541 40-45 pitoisuus on selvästi suurempi kuin ylemmän (Taulukko 3). Piste 181541 40-45 kobolttipitoisuus 46 ppm on suurin. Piste 181607 kolmen näyteen pitoisuudet ovat suunnilleen samaa suuruusluokkaa suurentuen hieman alaspäin mentäessä (Taulukko 3).

Kuparin kokonaisliuotuksella saadut pitoisuudet vaihtelevat pääosin 43 ja 226 ppm välillä niin, että puolet näytteistä sisältää yli 100 ppm. Ainoa selvästi suurempi pitoisuus 751 ppm on pisteessä 181541 40-45. Tämä pitoisuus on lähes kymmenkertainen verrattuna saman pisteen ylempää otettuun näytteeseen 181541 30-40 (83 ppm). Pisteessä 181431 pitoisuudet pienenevät syvemmälle mentäessä niin, että ylimmässä pisteessä 181431 10-30 pitoisuus on 226 ppm ja alimassa 181431 30-40 175 ppm. Piste 181526 kahden näytteen pitoisuudet eivät ole merkittävästi erilaiset (Taulukko 3). Piste 181607 alimman näytteen 181607 25 pitoisuus 106 ppm on noin kaksi kertaa suurempi, kuin kahden ylemmän näytteen (Taulukko 3).

Nikkelin kokonaisliuotuksella saadut pitoisuudet vaihtelevat pääosin 34 ja 189 ppm välillä. Myös nikkelillä, kuten kuparilla, tavallista suurempi pitoisuus on pisteessä 181541 40-45. Kyseisen pisteen pitoisuus 359 ppm on noin viisi kertaa suurempi, kuin samasta pisteestä ylempää otetussa näytteessä 181541 30-40 (Taulukko 3). Piste 181431 kolmesta näytteestä suurin pitoisuus 157 ppm on ylimmässä pisteessä 181431 10-30 (Taulukko 3). Piste 181526 kahden näytteen pitoisuudet eivät ole merkittävästi

erilaiset (Taulukko 3). Piste 181607 kolmen näytteen pitoisuudet kaksinkertaistuvat aina alaspäin mentäessä niin, että ylimmässä pisteessä pitoisuus on 34 ppm ja alimmassa 140 ppm.

Lyijyn kokonaisliuotuksella saadut pitoisuudet ovat puolessa näytteistä välillä 2–11 ppm ja kahdeksassa välillä 103–246 ppm. Piste 181431 keskimmaisessa näytteessä 181431 20-30 pitoisuus 240 ppm on suurempi kuin kahdessa muussa saman pisteen näytteessä (Taulukko 3). Pisteessä 181526 alempi näyte 181526 60-74 on pitoisuudellaan 58 ppm melkein kolme kertaa suurempi kuin alemman näytteen 181526 50-60 pitoisuus 22 ppm.

Sinkin kokonaisliuotuksella saadut pitoisuudet vaihtelevat pääosin välillä 147–861 ppm. Ainoat pienemmät pitoisuudet ovat pisteissä 181607 15 ja 181611 40 (kumpikin 87 ppm). Piste 181541 40-45 pitoisuus on huomattavasti muita suurempi, 4025 ppm, joka on noin yhdeksän kertaa suurempi, kuin saman pisteen ylemmän näytepisteen 181541 30-40 pitoisuus 442 ppm.

Taulukko 3. Kokonaisliuotuksella ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$) näytteistä AAS:llä analysoidut pitoisuudet.

Näyttekoodi	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
181413 15-25	37	60	94	137	328
181430 10-16	12	74	49	179	147
181431 10-20	43	226	157	157	408
181431 20-30	20	193	87	240	415
181431 30-40	21	175	95	103	491
181465 65-70	12	87	62	246	209
181477 12,5-13,7	18	179	53	243	730
181482 50-53	24	61	59	111	237
181516 40-46	19	183	140	10	523
181526 50-60	38	123	90	22	545
181526 60-74	32	108	96	58	734
181541 30-40	17	83	73	9	442
181541 40-45	46	761	359	11	4025
181604 30	16	222	189	4	861
181607 15	12	46	34	5	87
181607 20	23	50	70	11	250
181607 25	26	106	140	2	190
181611 40	16	43	48	9	87
1/99 030	28	60	120	8	231
2/99 030	28	56	95	8	218

4.1.2 XRF:llä määritetyt pitoisuudet

Kuparin XRF:llä saadut pitoisuudet vaihtelevat pääasiassa välillä 48–240 ppm. Pisteiden 181541 40-45 pitoisuus on huomattavasti muita suurempi, 823 ppm. Pisteessä 181431 pitoisuudet pienenevät syvemmälle mentäessä niin, että ylimmässä pisteessä 181431 10-30 pitoisuus on 233 ppm ja alimmassa pisteessä 181431 30-40 167 ppm. Pisteiden 181526 ja 181607 eri syvyyksiltä otettujen näytteiden pitoisuuksissa ei ole suuria eroja (Taulukko 4).

Nikkelin XRF:llä saadut pitoisuudet vaihtelevat pääasiassa välillä 36–195 ppm. Pisteiden 181541 40-45 pitoisuus on selvästi muita suurempi, 347 ppm. Pisteiden 181431 kolmesta eri syvyydeltä otetusta näytestä ylin, 181431 10-20, on pitoisuudeltaan suurin, 115 ppm, ja keskimäinen 181431 20-30 pienin, 84 ppm. Pisteiden 181526 ja 181607 eri syvyyksiltä otettujen näytteiden pitoisuuksissa ei ole suuria eroja (Taulukko 4).

Lyijyn XRF:llä saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 16–275 ppm siten, että yhdeksän kahdestakymmenestä pisteestä on saanut 100 ppm pienemmän pitoisuuden. Pisteiden 181431 kolmesta eri syvyydeltä otetusta näytestä keskimäinen, 181431 20-30, on pitoisuudeltaan suurin, 253 ppm, ja alin, 181431 30-40, pienin, 110 ppm. Sekä pisteen 181526, että 181541 alempi näytestä on saanut suuremman pitoisuuden (Taulukko 4). Pisteiden 181607 kolmen erisyntyisen näytestä pitoisuudet eivät poikkea suuresti toisistaan (Taulukko 4).

Sinkin XRF:llä saadut pitoisuudet vaihtelevat pääosin melko tasaisesti välillä 88–923 ppm. Pisteiden 181541 40-45 pitoisuus on huomattavasti muita suurempi, 3997 ppm. Se on lähes kymmenen kertaa suurempi, kuin samasta pisteestä ylempää otetun näytteen 181541 30-40 pitoisuus 423 ppm. Pisteiden 181431 kolmesta eri syvyydeltä otetusta näytestä alin, 181431 30-40, on pitoisuudeltaan suurin, 462 ppm, ja keskimäinen 181431 20-30 pienin, 392 ppm. Pisteiden 181607 ylimmän näytestä 181607 15 pitoisuus 88 ppm on huomattavasti pienempi, kuin kahden alemman näytestä pitoisuudet (Taulukko 4).

Taulukko 4. XRF:n avulla näytteistä saadut pitoisuudet. Koboltin osalta XRF-analyysijä ei tehty. Mikäli näytteelle ei tehty XRF-analyysia, on kyseisen näytteen pitoisuuden kohdalla viiva.

Näytekoodi	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
181413 15-25	65	93	156	353
181430 10-16	69	43	181	150
181431 10-20	233	115	186	411
181431 20-30	192	84	253	392
181431 30-40	167	96	110	462
181465 65-70	71	48	209	192
181477 12,5-13,7	181	49	275	801
181482 50-53	56	57	112	227
181516 40-46	179	144	24	537
181526 50-60	136	88	37	529
181526 60-74	120	93	71	602
181541 30-40	83	72	16	423
181541 40-45	823	347	36	3997
181604 30	240	195	27	923
181607 15	53	36	21	88
181607 20	48	64	18	272
181607 25	48	56	19	519
181611 40	-	-	-	-
1/99 030	-	-	-	-
2/99 030	-	-	-	-

4.1.3. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla määritetyt pitoisuudet

Koboltin vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 2,06–16,55 ppm (Taulukko 5). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181526 60-74. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla liuenneen koboltin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 17 % (181607 15) ja noin 74 % (181604 30) välillä (Kuva 3). Viimeksi mainitun lisäksi prosentuaalinen osuus ylittää 50 % kolmessa pisteessä: 181431 20-30 (noin 61 %), 181516 40-46 (noin 55 %) ja 181526 60-74 (noin 52 %).

Kuparin vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 23,99–200,79 ppm (Taulukko 5). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181516 40-46. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla liuenneen kuparin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 35 % (181430 10-16) ja noin 110 % (181516 40-46) välillä (Kuva 3). Kolmea pistettä lukuun ottamatta kaikissa pisteissä prosentuaalinen osuus on yli 70 %, kolmessa pisteessä yli 90 %.

Nikkelin vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 5,48–166,21 ppm (Taulukko 5). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin

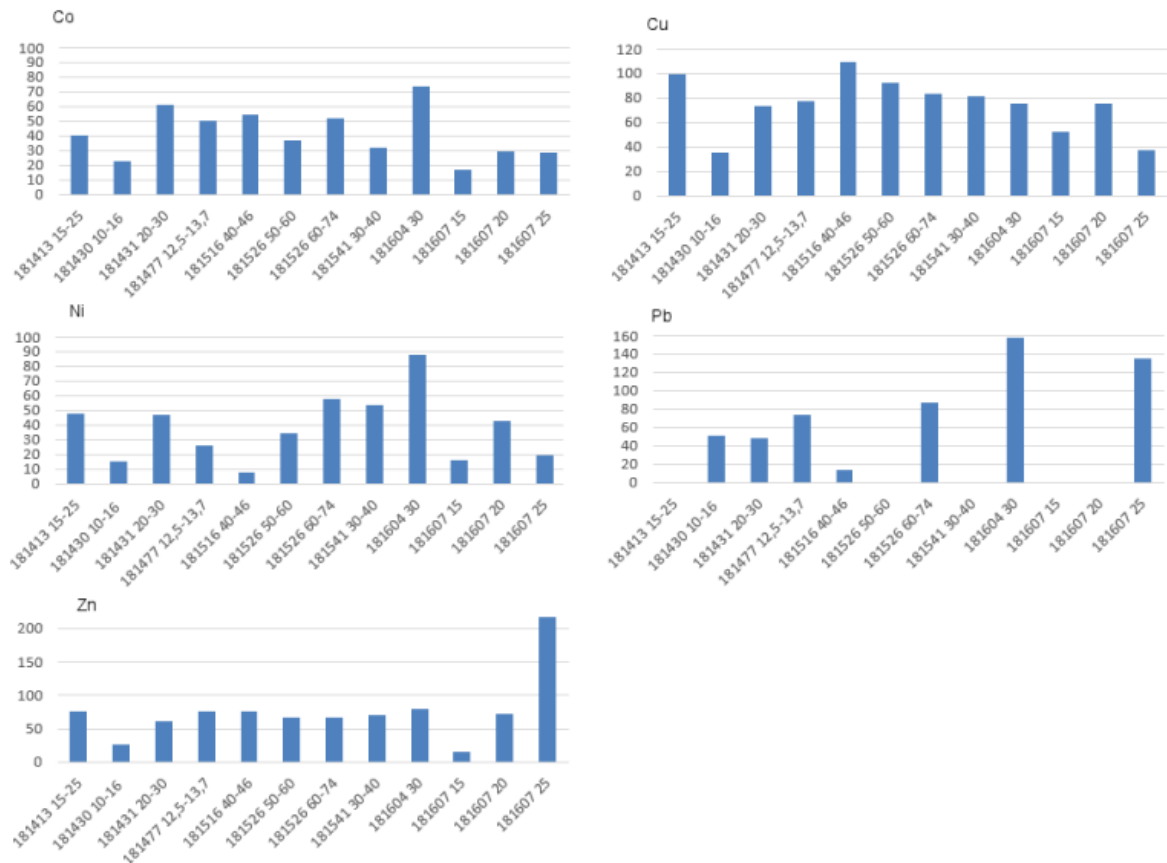
pisteessä 181604 30. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla liuenneen nikkelin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 7,5 % (181516 40-46) ja noin 88 % (181604 30) välillä (Kuva 3). Kyseisiä pisteitä lukuun ottamatta prosenttiosuudet vaihtelevat noin 16 % ja 58 % välillä.

Lyijyn vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 0–180,70 ppm (Taulukko 5). Nolla-arvo on saatu viidessä pisteessä: 181413 15-25, 181526 50-60, 181541 30-40, 181607 15 ja 181607 20. Suurin arvo puolestaan on saatu pisteessä 181477 12,5-13,7. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla liuenneen lyijyn prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta nolla-arvoja lukuun ottamatta vaihtelee noin 14 % (181516 40-46) ja noin 158 % (181604 30) välillä (Kuva 3). 100 % ylittyy myös pisteessä 181607 25 (noin 136 %).

Sinkin vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 13,02–685,31 ppm (Taulukko 5). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181604 30. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla liuenneen sinkin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 7 % (181477 12,5-13,7) ja noin 217 % (181607 25) välillä (Kuva 3). Lukuun ottamatta edellä mainittuja, sekä kahta muuta pistettä, joiden prosenttiosuus jää alle 30 % (181430 10-16 ja 181607 15), kaikki prosenttiyksiköt ovat 60 % ja 80 % välillä.

Taulukko 5. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla näytteistä valmistetuista liuoksista AAS:n avulla saadut pitoisuudet. Mikäli näytteelle ei tehty vetyperoksidi-askorbiinihappouuttoa, on kyseisen näytteen pitoisuuden kohdalla viiva.

Näyttekoodi	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
181413 15-25	14,84	59,34	45,18	0	249,52
181430 10-16	2,75	26,11	7,56	90,69	39,16
181431 10-20	-	-	-	-	-
181431 20-30	12,24	141,50	40,82	117,01	251,70
181431 30-40	-	-	-	-	-
181465 65-70	-	-	-	-	-
181477 12,5-13,7	9,03	139,00	13,90	180,70	556,00
181482 50-53	-	-	-	-	-
181516 40-46	10,39	200,79	10,55	1,38	394,66
181526 50-60	14,16	113,27	31,02	0	364,09
181526 60-74	16,55	89,62	55,84	50,32	482,57
181541 30-40	5,48	67,82	39,05	0	308,28
181541 40-45	-	-	-	-	-
181604 30	11,82	166,99	166,21	6,30	685,31
181607 15	2,06	23,99	5,48	0	13,02
181607 20	6,75	37,80	29,70	0	182,26
181607 25	7,45	39,30	27,10	2,71	413,28
181611 40	-	-	-	-	-
1/99 030	-	-	-	-	-
2/99 030	-	-	-	-	-



Kuva 3. Vetyperoksidi-askorbiinihappouutolla liuenneiden metallien pitoisuuksien prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksella saaduista pitoisuuksista.

4.1.4. Kaliumkloraatti-suolahappouutolla määritetyt pitoisuudet

Koboltin kaliumkloraatti-suolahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 3,09–15,71 ppm (Taulukko 6). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181526 50-60. Kaliumkloraatti-suolahappouutolla liuenneen koboltin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee melko tasaisesti noin 26 % (181607 15) ja noin 59 % (181604 30) välillä (Kuva 4).

Kuparin kaliumkloraatti-suolahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 31,30–192,72 ppm (Taulukko 6). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181604 30. Kaliumkloraatti-suolahappouutolla liuenneen kuparin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 32 % (181607 25) ja noin 97 % (181516 40-46)

välillä (Kuva 4). 181607 25 ohella ainoastaan pisteen 181430 10-16 prosentuaalinen osuus kokonaispitoisuudesta jää alle 60 % (noin 58 %).

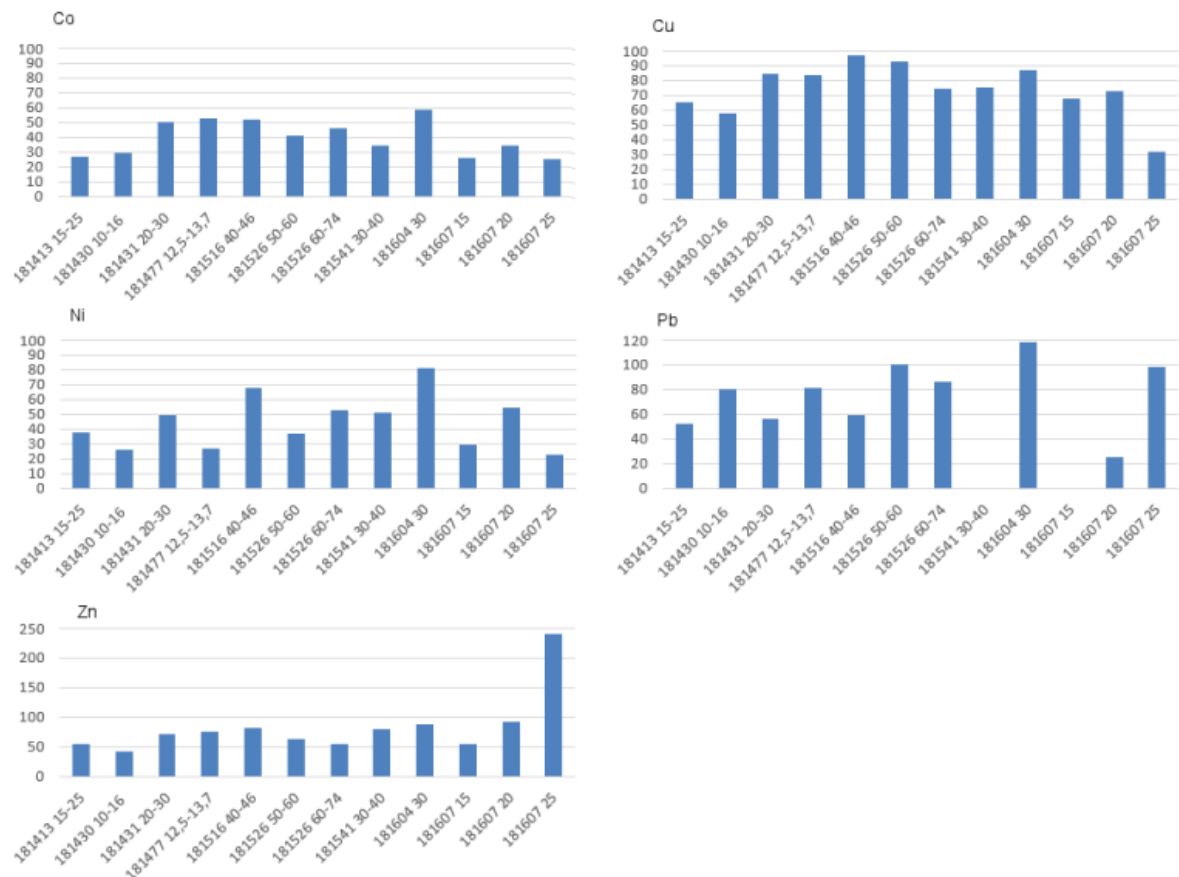
Nikkelin kaliumkloraatti-suolahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 10,05–153,39 ppm (Taulukko 6). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181604 30. Kaliumkloraatti-suolahappouutolla liuenneen nikkelin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 22 % (181607 25) ja noin 81 % (181604 30) välillä (Kuva 4). Useiden pisteiden prosenttiosuudet ovat lähellä 50 % (181431 20-30, 181526 60-74, 181541 30-40, 181607 20 ja 181607 25). Loput, lukuun ottamatta edellä mainittua pistettä 181604 30, ovat alle 50 %.

Lyijyn kaliumkloraatti-suolahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 0–197,90 ppm (Taulukko 6). Nolla-arvot on saatu pisteissä 181541 30-40 ja 181607 15 ja suurin arvo pisteessä 181477 12,5-13,7. Kaliumkloraatti-suolahappouutolla liuenneen lyijyn prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta lukuun ottamatta nolla-arvoja vaihtelee noin 25 % (181607 20) ja noin 118 % (181604 30) välillä (Kuva 4). Lukuun ottamatta pistettä 181607 20 kaikki prosenttiosuudet ovat yli 50 %, useat yli 80 %.

Sinkin kaliumkloraatti-suolahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 30,01–759,10 ppm (Taulukko 6). Pienin pitoisuus on pisteessä 181413 15-25 ja suurin pisteessä 181604 30. Kaliumkloraatti-suolahappouutolla liuenneen sinkin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 43 % (181430 10-16) ja noin 241 % (181607 25) välillä (Kuva 4). Edellä mainittuja lukuun ottamatta prosenttiosuudet vaihtelevat melko tasaisesti noin 54 % ja 92 % välillä.

Taulukko 6. Kaliumkloraaatti-suolahappouutolla näytteistä valmistetuista liuoksista AAS:n avulla saadut pitoisuudet. Mikäli näytteelle ei tehty kaliumkloraaatti-suolahappouuttoa, on kyseisen näytteen pitoisuuden kohdalla viiva.

Näytekoodi	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
181413 15-25	9,87	39,08	53,42	41,47	30,01
181430 10-16	3,50	42,78	12,84	143,91	63,40
181431 10-20	-	-	-	-	-
181431 20-30	10,1	163,2	42,74	136,00	295,32
181431 30-40	-	-	-	-	-
181465 65-70	-	-	-	-	-
181477 12,5-13,7	9,50	150,41	14,25	197,90	550,17
181482 50-53	-	-	-	-	-
181516 40-46	9,89	178,04	94,96	5,93	431,26
181526 50-60	15,71	113,88	33,38	21,99	349,50
181526 60-74	14,70	80,67	50,47	50,07	405,32
181541 30-40	5,89	62,45	37,31	0	353,50
181541 40-45	-	-	-	-	-
181604 30	9,44	192,72	153,39	4,72	759,10
181607 15	3,09	31,30	10,05	0	47,41
181607 20	7,99	36,34	37,94	2,8	231,63
181607 25	6,65	33,63	31,29	1,96	457,57
181611 40	-	-	-	-	-
1/99 030	-	-	-	-	-
2/99 030	-	-	-	-	-



Kuva 4. Kaliumkloraaatti-suolahappouutolla liuenneiden metallien pitoisuuksien prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksella saaduista pitoisuuksista.

4.1.5. Sitruunahappouutolla määritetyt pitoisuudet

Koboltin sitruunahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 0–6,10 ppm (Taulukko 7). Nollapitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pitoisuus pisteessä 181413 15-25. Sitruunahappouutolla liuenneen koboltin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee nolla-arvoa lukuun ottamatta noin 3,7 % (181607 25) ja noin 25 % (181516 40-46) välillä (Kuva 5).

Kuparin sitruunahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 3,22–24,41 ppm (Taulukko 7). Pienin pitoisuus on pisteessä 181430 10-16 ja suurin pisteessä 181431 20-30. Sitruunahappouutolla liuenneen kuparin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 2,1 % (181604 30) ja noin 16 % (181413 15-25) välillä (Kuva 5).

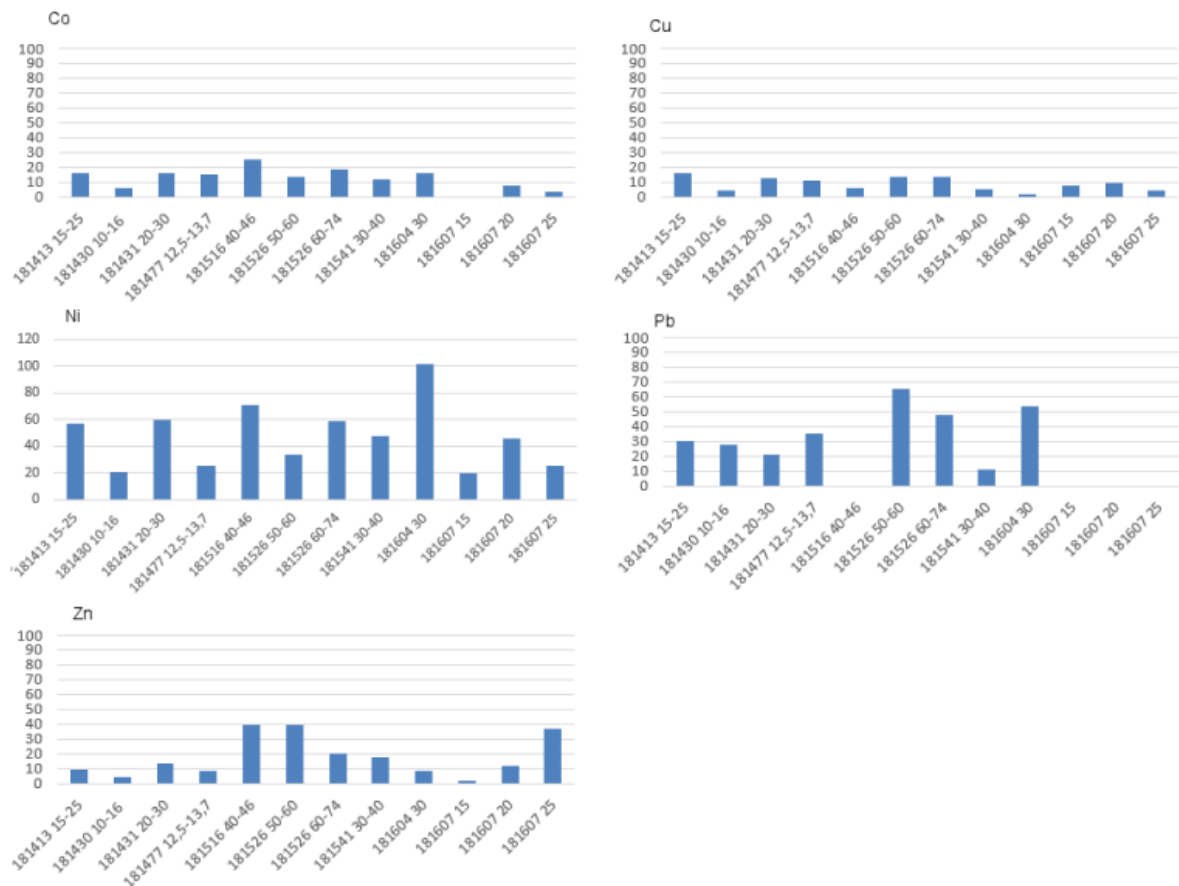
Nikkelin sitruunahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 6,70–192,06 ppm (Taulukko 7). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181604 30. Sitruunahappouutolla liuenneen nikkelin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee melko tasaisesti noin 20 % (181607 15) ja noin 102 % (181604 30) välillä (Kuva 5).

Lyijyn sitruunahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 0–85,65 ppm (Taulukko 7). Nolla-arvot on saatu pisteissä 181516 40-46, 181607 15, 181607 20 ja 181607 25 ja suurin arvo pisteessä 181477 12,5-13,7. Sitruunahappouutolla liuenneen lyijyn prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta nolla-arvoja lukuun ottamatta vaihtelee noin 11 % (181541 30-40) ja noin 65 % (181526 50-60) välillä (Kuva 5).

Sinkin sitruunahappouutolla saadut pitoisuudet vaihtelevat välillä 1,74–213,85 ppm (Taulukko 7). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181526 50-60. Sitruunahappouutolla liuenneen sinkin prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksesta vaihtelee noin 2 % (181607 15) ja noin 39 % (181516 40-46 ja 181526 50-60) välillä (Kuva 5).

Taulukko 7. Sitruunahappouutolla näytteistä valmistetuista liuoksista AAS:n avulla saadut pitoisuudet. Mikäli näytteelle ei tehty sitruunahappouuttoa, on kyseisen näytteen pitoisuuden kohdalla viiva.

Näyttekoodi	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
181413 15-25	6,10	9,51	53,42	41,47	30,01
181430 10-16	0,74	3,22	10,09	49,49	5,94
181431 10-20	-	-	-	-	-
181431 20-30	3,21	24,41	51,80	50,80	56,72
181431 30-40	-	-	-	-	-
181465 65-70	-	-	-	-	-
181477 12,5-13,7	2,78	19,44	13,55	85,65	64,35
181482 50-53	-	-	-	-	-
181516 40-46	4,76	11,43	99,76	0	204,76
181526 50-60	5,10	17,01	30,09	14,34	213,85
181526 60-74	5,92	14,80	56,82	27,63	150,51
181541 30-40	1,97	4,18	34,71	0,98	78,40
181541 40-45	-	-	-	-	-
181604 30	2,63	4,79	192,06	2,15	74,22
181607 15	0	3,72	6,70	0	1,74
181607 20	1,69	4,59	32,05	0	29,93
181607 25	0,96	4,82	35,05	0	70,60
181611 40	-	-	-	-	-
1/99 030	-	-	-	-	-
2/99 030	-	-	-	-	-



Kuva 5. Sitruunahappouutolla liuenneiden metallien pitoisuuksien prosentuaalinen osuus kokonaisliuotuksella saaduista pitoisuuksista.

4.1.6 Sekvenssiuutolla määritetyt pitoisuudet

Koboltin sekvenssiuuttojen yhteenlasketut pitoisuudet vaihtelevat välillä 9,85–35,54 ppm (Taulukko 8). Pienin pitoisuus on pisteessä 181604 30 ja suurin pisteessä 181526 50-60. Kaikissa pisteissä suurimmat osuudet ovat liuenneet viidennessä, residuaalia fraktiota liuottavassa vaiheessa. Kyseisen fraktion pitoisuudet vaihtelevat 3,53 ppm (181604 30) ja 20,07 ppm (181526 50-60) välillä. Toiseksi suurimmat osuudet ovat liuenneet kolmanteen, Fe-Mn-oksideja liuottavaan fraktioon ja neljänteen, sulfideja ja orgaanista ainesta liuottavaan fraktioon.

Kuparin sekvenssiuuttojen yhteenlasketut pitoisuudet vaihtelevat välillä 42,93–199,18 ppm (Taulukko 8). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181431 20-30. Kaikissa pisteissä lukuun ottamatta kahta (181430 10-16 ja 181607 15) suurimmat osuudet ovat liuenneet neljännessä, sulfideja ja orgaanista ainesta liuottavassa vaiheessa. Kyseisen fraktion pitoisuudet vaihtelevat 10,59 ppm (181607 15) ja 105,08 ppm (181516 40-46) välillä. Toiseksi suurimmat osuudet ovat liuenneet viidennessä, residuaalia fraktiota liuottavassa vaiheessa.

Nikkelin sekvenssiuuttojen yhteenlasketut pitoisuudet vaihtelevat välillä 34,26–127,56 ppm (Taulukko 8). Pienin pitoisuus on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181516 40-46. Kaikissa pisteissä lukuun ottamatta kolmea (181465 65-70, 181477 12,5-13,7 ja 181604 30) suurimmat osuudet ovat liuenneet viidennessä, residuaalia fraktiota liuottavassa vaiheessa. Kyseisen fraktion pitoisuudet vaihtelevat 19,23 ppm (181465 65-70) ja 46,30 ppm (181526 50-60) välillä. Monissa pisteissä erot seuraavaksi suurimpiin fraktioihin eivät ole suuria. Useimmiten toiseksi suurimpia tai suurimpia ovat kolmannen, eli Fe-Mn-oksideita liuottavan, ja neljännen, eli sulfideja liuottavan fraktion pitoisuudet.

Lyijyn sekvenssiuuttojen yhteenlasketut pitoisuudet vaihtelevat välillä 0,56–247,21 ppm (Taulukko 8). Pienin pitoisuus on pisteessä 181516 40-46 ja suurin pisteessä 181477 12,5-13,7. Suurimmat osuudet ovat liuenneet kolmanteen, Fe-Mn-oksideita liuottavaan, sekä viidenteen, residuaalia liuottavaan fraktioon (kumpikin kuudessa pisteessä, Taulukko 8).

Sinkin sekvenssiuuttojen yhteenlasketut pitoisuudet vaihtelevat pääosin välillä 92,63–610,76 ppm (Taulukko 8). Pienin näistä pitoisuuksista on pisteessä 181607 15 ja suurin pisteessä 181604 30. Kahdessa pisteessä, 181526 50-60 ja 181607 20, yhteenlasketut pitoisuudet ovat poikkeuksellisen korkeat, 57000 ja 32000 ppm. Kummassakin näistä pisteistä suurin osa on liennut viidenteen, residuaalia liuottavaan fraktioon. Sama pätee suurimpaan osaan pisteistä muutenkin. Lisäksi kolmessa pisteessä eniten on liennut kolmanteen, Fe-Mn-oksideita liuottavaan fraktioon ja kahdessa neljanteen, eli sulfideja ja orgaanista ainesta liuottavaan fraktioon.

Taulukko 8. Sekvenssiuutolla näytteistä valmistetuista liuoksista AAS:n avulla saadut pitoisuudet. Sekvenssiuuton kukin vaihe on merkitty roomalaisella numerolla I-V niin, että ensimmäinen vaihe on merkitty roomalaisella numerolla I ja viimeinen roomalaisella numerolla V. I: 0,5-M $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. II: 1-M NaOAc . III: 0,04-M hydroksyyliammonium hydrokloridi. IV: 0,02-M HNO_3 + 30 % H_2O + 3,2-M NH_4OAc . V: HNO_3 + HCl + HF + HClO_4 . Mikäli näytteelle ei tehty sekvenssiuuttoa, on kyseisen näytteen pitoisuuden kohdalla viiva.

Näytekoodi	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
181413 15-25 I	0,32	0,24	1,43	0,24	0,63
II	2,46	1,59	8,41	34,91	14,12
III	5,55	0,40	17,85	77,35	33,72
IV	3,17	30,15	12,30	0,40	115,03
V	13,69	16,26	32,73	12,10	103,13
Yht.	25,19	48,64	72,72	125,00	266,63
181430 10-16 I	0,24	0,48	0,48	21,89	2,40
II	0,40	1,52	0,60	25,89	1,12
III	2,80	18,58	7,39	45,15	39,95
IV	1,00	10,99	5,39	0	9,59
V	7,99	33,36	24,97	67,92	85,9
Yht.	12,43	64,93	38,83	160,85	138,96
181431 10-20	-	-	-	-	-
181431 20-30 I	3,08	11,79	8,77	50,59	47,43
II	0,63	5,77	3,00	17,55	7,11
III	3,56	24,90	1,98	22,53	8,79
IV	2,57	96,84	12,65	0	61,66
V	8,30	59,88	37,35	108,70	138,34
Yht.	18,14	199,18	63,75	199,37	263,33
181431 30-40	-	-	-	-	-
181465 65-70 I	1,71	9,79	3,73	101,79	25,49
II	0,70	9,63	3,34	13,60	25,64
III	1,94	12,43	6,80	35,55	38,85
IV	4,86	47,98	22,92	0	7,96
V	7,96	13,79	19,23	75,76	64,10
Yht.	17,17	93,62	56,02	226,7	162,04
181477 12,5-13,7 I	0,80	4,22	0,16	39,81	37,42
II	0,96	13,22	1,04	60,51	85,99
III	6,97	12,54	12,34	101,51	149,28

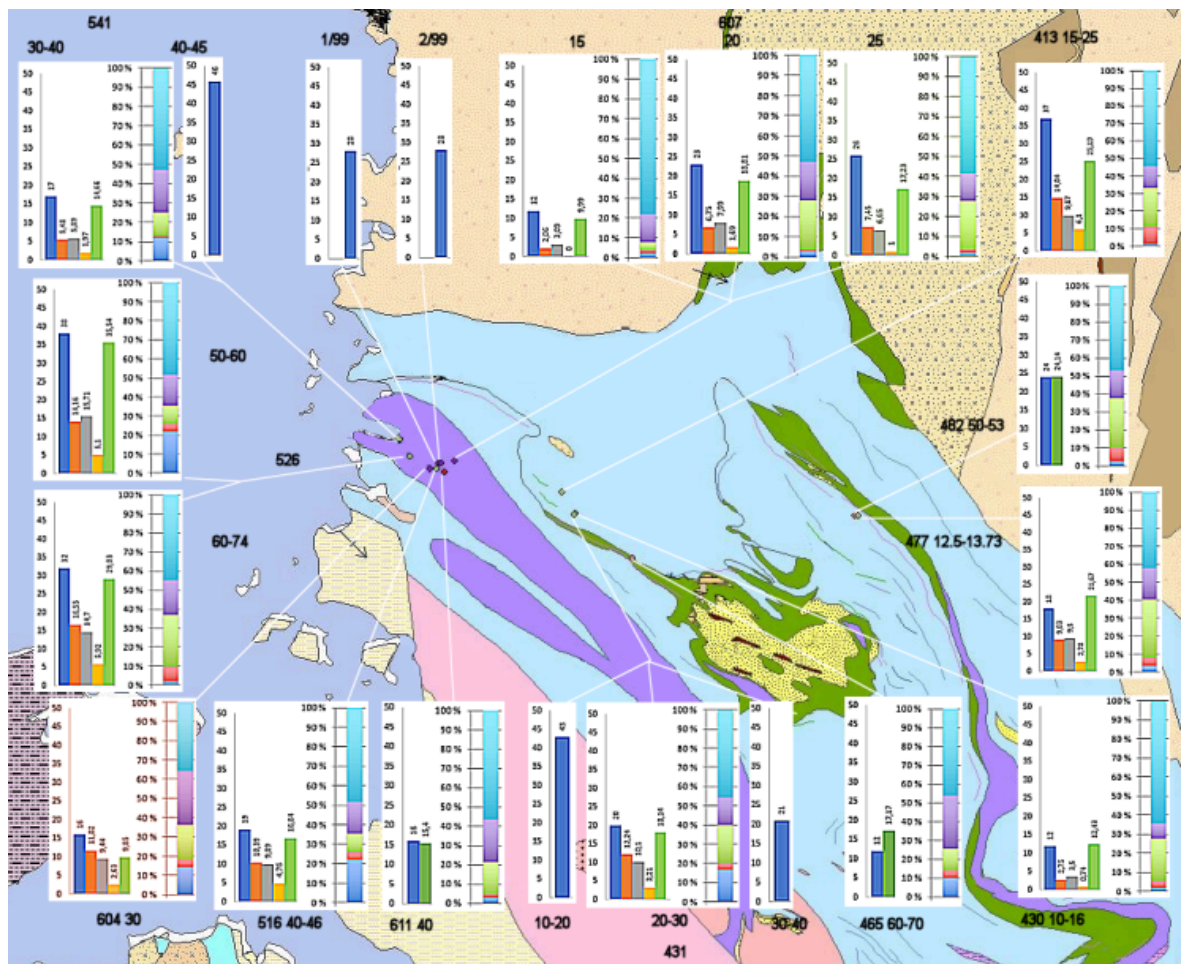
IV	3,78	93,55	5,77	8,36	125,40
V	9,16	17,11	21,5	37,02	107,48
Yht.	21,67	140,64	40,81	247,21	505,57
181482 50-53 I	0,64	0,87	0,48	8,27	3,50
II	1,83	4,69	2,31	20,52	21,48
III	6,56	7,36	13,32	55,28	39,77
IV	3,78	32,21	8,15	7,95	91,47
V	11,33	13,32	31,02	19,69	95,45
Yht.	24,14	58,45	55,28	111,71	251,67
181516 40-46 I	3,73	5,87	20,30	0,24	168,91
II	0,63	3,73	6,34	0,32	17,37
III	1,59	5,55	27,76	0	95,16
IV	2,76	105,08	29,74	0	63,84
V	8,13	55,51	43,42	0	130,85
Yht.	16,84	175,74	127,56	0,56	476,13
181526 50-60 I	0,24	0	0	0	1,11
II	1,51	8,59	2,78	6,92	8,27
III	6,76	9,54	16,68	15,10	205,09
IV	6,96	97,38	14,31	1,79	42,73
V	20,07	22,85	46,30	1,19	56836,25
Yht.	35,54	138,36	80,07	25,00	57093,45
181526 60-74 I	0,56	0	1,19	0,40	3,74
II	2,23	8,27	5,17	15,02	55,64
III	7,95	5,76	26,03	30,60	164,94
IV	5,17	65,58	22,26	0	135,14
V	13,12	23,05	32,59	16,30	166,93
Yht.	29,03	102,66	87,24	62,32	526,39
181541 30-40 I	1,75	3,90	17,60	0	31,86
II	0,16	0,24	1,11	0,56	5,57
III	1,79	4,98	14,93	1,39	79,64
IV	3,19	81,63	8,36	0	163,27
V	7,77	7,57	23,30	5,18	101,94
Yht.	14,66	98,32	65,3	7,13	382,28
181541 40-45	-	-	-	-	-
181604 30 I	1,41	1,10	15,32	0,79	56,56
II	0,39	2,59	5,90	0,31	25,92
III	1,77	0,20	24,35	0	257,27
IV	2,75	84,45	55,38	0	229,77
V	3,53	28,28	23,17	0	41,24
Yht.	9,85	116,62	124,12	1,10	610,76
181607 15 I	0,24	0,48	1,04	0,24	0,96
II	0,16	0,48	0,24	0,96	0,32
III	0,40	6,80	4,40	0	6,80
IV	1,40	10,59	2,80	2,20	8,60
V	7,79	24,58	25,78	2,80	75,95
Yht.	9,99	42,93	34,26	6,20	92,63
181607 20 I	0,56	1,59	2,15	0	19,09
II	0,16	1,51	0,80	0,72	6,92
III	4,57	7,75	23,46	0,60	135,98
IV	3,58	33,00	10,34	0,80	41,55
V	9,94	8,95	29,03	5,96	31610,34
Yht.	18,81	52,80	65,78	8,08	31813,88
181607 25 I	0,32	0,79	1,03	0,55	41,88
II	0,32	2,84	0,95	0,47	18,17
III	4,15	4,94	18,37	0	286,42
IV	2,37	26,86	8,89	0	34,96
V	10,07	11,06	29,04	5,14	118,52

Yht.	17,23	46,49	58,28	6,16	499,95
181611 40 I	0,48	0,95	0,71	0	1,99
II	0,24	2,06	0,71	0,48	1,27
III	2,58	5,36	10,12	3,57	17,87
IV	3,37	34,34	10,32	0	35,53
V	8,73	6,35	24,81	5,96	39,31
Yht.	15,40	49,06	46,67	10,01	95,97
1/99 030	-	-	-	-	-
2/99 030	-	-	-	-	-

4.2. Geokemiallisten analyysien tulosten vertailu

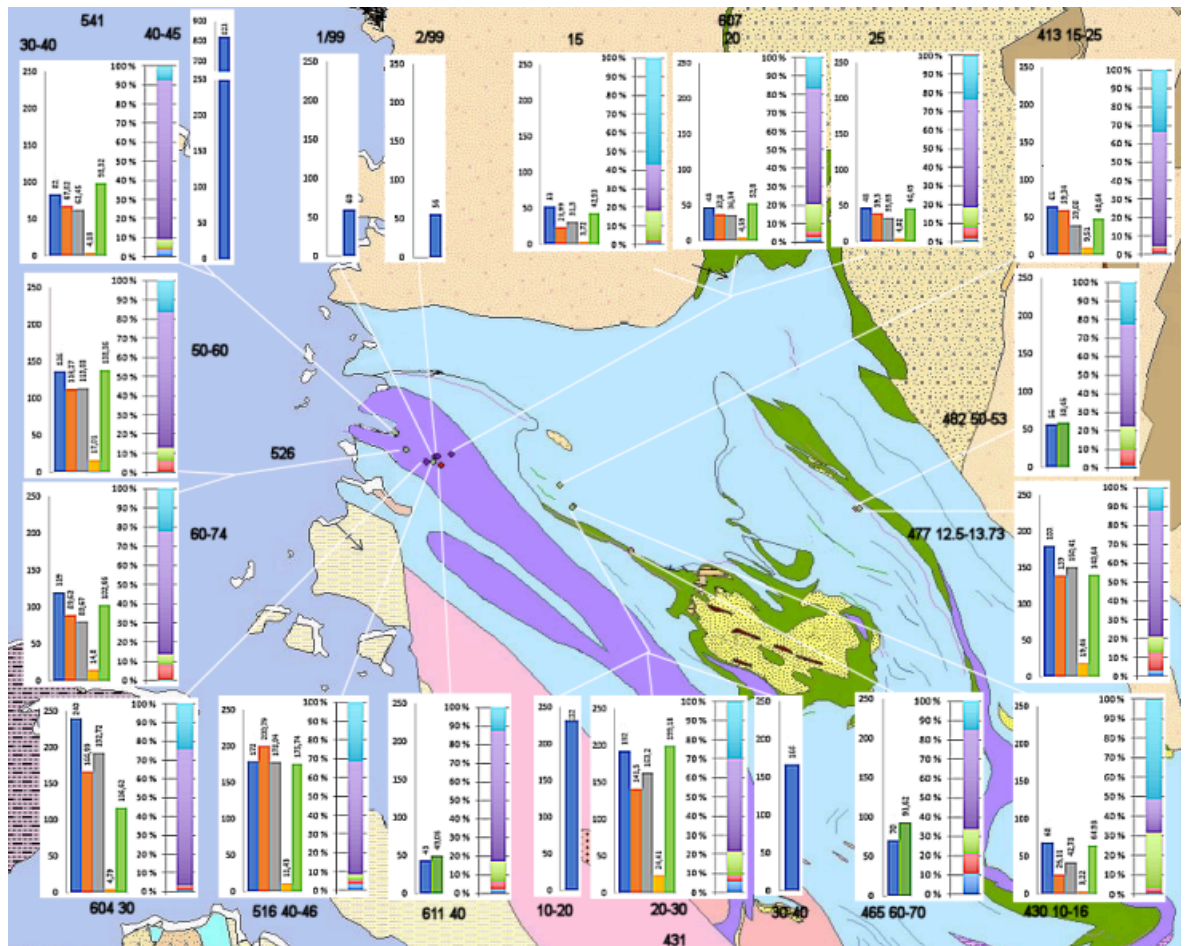
Koboltin kokonaispitoisuuksissa ei ole havaittavissa merkittäviä alueellisia eroavaisuuksia (Kuva 6). H_2O_2 -askorbiinihappouuton, sekä KClO_3 -HCl-uuton tuloksissa verraten kokonaisliuotuksella saatuihin arvoihin ei ole merkittäviä eroavaisuuksia. H_2O_2 -askorbiinihappouutto on liuottanut keskimäärin hieman paremmin. Sekvenssiuuton neljännen, sulfideita ja orgaanista ainesta liuottavan vaiheen pitoisuudet ovat melko hyvin verrannollisia kahden sulfidiselektiivisen yksittäisin osittaisuuton kanssa. Samoin sekvenssiuuton ensimmäinen, helposti liukenevaa ainesta liuottava vaihe on melko hyvin verrannollinen sitruunahappouuton kanssa.

Kuparin kokonaispitoisuudet ovat keskimäärin suurempia lännessä, Haukiputaan asemakylän ja Mietunperän alueilla, vaikkakin suuria arvoja esiintyy kaikkialla (Kuva 7). Sulfidiselektiivisillä KClO_3 -HCl- ja H_2O_2 -askorbiinihappouutoilla saadut pitoisuudet ovat kauttaaltaan suuria verraten kokonaispitoisuuksiin, eivätkä nämä suhteet vaikuta eroavan merkittävästi alueellisesti. KClO_3 -HCl-uutto on keskimäärin liuottanut hieman paremmin kuin H_2O_2 -askorbiinihappouutto, joskin yleisesti tulokset ovat samaa suuruusluokkaa. Sekvenssiuuton neljännen, sulfideita ja orgaanista ainesta liuottavan vaiheen pitoisuudet ovat melko hyvin verrannollisia kahden sulfidiselektiivisen yksittäisin osittaisuuton kanssa. Sitruunahapolla saadut pitoisuudet ovat pieniä, kuten myös sekvenssiuuton ensimmäisen, helposti liukenevaa ainesta liuottavan vaiheen pitoisuudet.



- Kokonaispitoisuus ■ H₂O₂-askorbiinihappo ■ KClO₃-HCl ■ Sitruunahappo ■ Sekvenssiuutto yhteensä
- V: Kokonaisliuotus: HNO₃ + HCl + HF + HClO₄
- IV: 0,02-M HNO₃ + 30 % H₂O + 3,2-M NH₄OAc
- III: 0,04-M hydroksyyliammonium hydrokloridi
- II: 1-M NaOAc
- I: 0,5-M MgCl₂·6H₂O

Kuva 6. Koboltin pitoisuudet näyttepisteissä eri menetelmillä. Pitoisuudet ppm. Diagrammeissa sininen pylväs kuvaa kokonaisliuotuksella saatua kokonaispitoisuutta, oranssi pylväs H₂O₂-askorbiinihappouutolla saadun pitoisuuden, harmaa pylväs KClO₃-HCl-uutolla saadun pitoisuuden, keltainen pylväs sitruunahappouutolla saadun pitoisuuden ja vihreä pylväs sekvenssiuuton yhteenlasketun pitoisuuden. Vihreän pylvään vieressä on sekvenssiuuton kustakin vaiheesta saadun pitoisuuden prosentuaalinen osuus niin, että alimpana on sekvenssin ensimmäisen vaiheen pitoisuus ja ylimpänä viimeisen vaiheen pitoisuus. Suurennetut versiot diagrammeista ovat Liitteissä.



■ Kokonaispitoisuus ■ H₂O₂-askorbiinihappo ■ KClO₃-HCl ■ Sitruunahappo ■ Sekvenssiuutto yhteensä

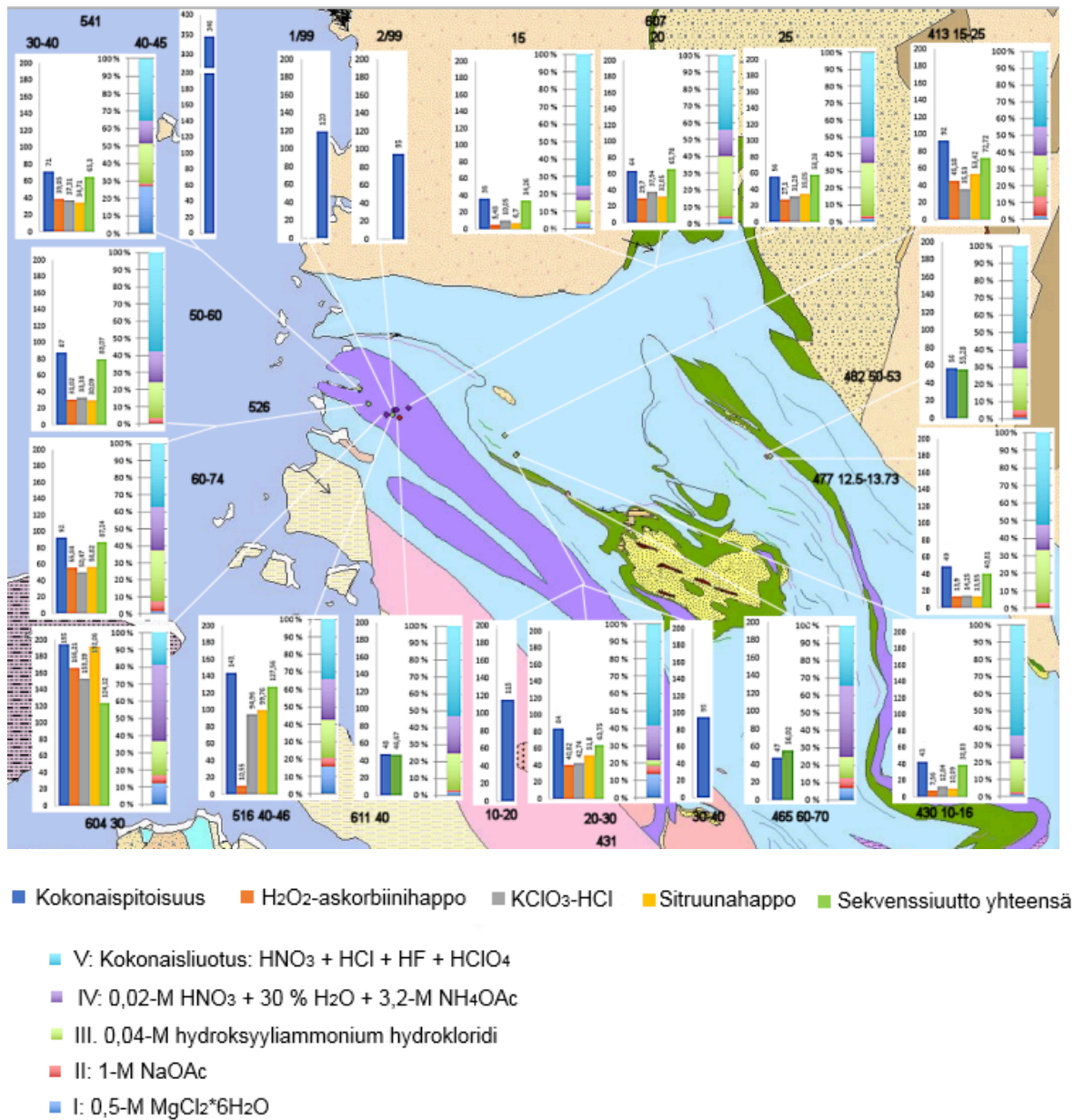
- V: Kokonaisliuotus: HNO₃ + HCl + HF + HClO₄
- IV: 0,02-M HNO₃ + 30 % H₂O + 3,2-M NH₄OAc
- III: 0,04-M hydroksyyliammonium hydrokloridi
- II: 1-M NaOAc
- I: 0,5-M MgCl₂·6H₂O

Kuva 7. Kuparin pitoisuudet näytepisteissä eri menetelmillä. Pitoisuudet ppm. Diagrammeissa sininen pylväs kuvaa XRF:llä saatua kokonaispitoisuutta (lukuun ottamatta pisteitä 1/99, 2/99 ja 181611 40, joiden kokonaispitoisuus on määritelty kokonaisliuotuksella), oranssi pylväs H₂O₂-askorbiinihappouutolla saadun pitoisuuden, harmaa pylväs KClO₃-HCl-uutolla saadun pitoisuuden, keltainen pylväs sitruunahappouutolla saadun pitoisuuden ja vihreä pylväs sekvenssiuuton yhteenlasketun pitoisuuden. Vihreän pylvään vieressä on sekvenssiuuton kustakin vaiheesta saadun pitoisuuden prosentuaalinen osuus niin, että alimpana on sekvenssin ensimmäisen vaiheen pitoisuus ja ylimpänä viimeisen vaiheen pitoisuus. Suurennetut versiot diagrammeista ovat Liitteissä.

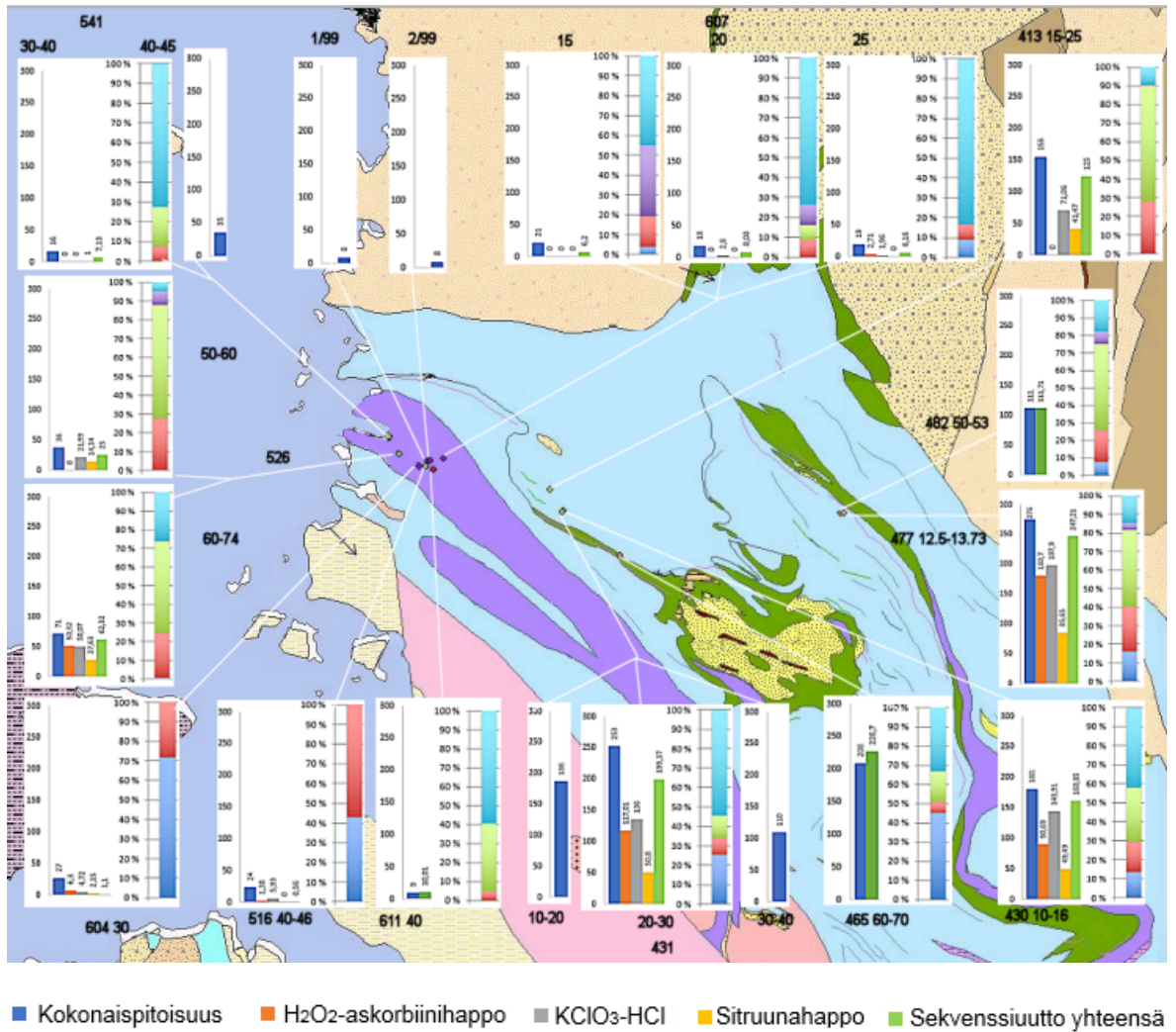
Nikkelin kokonaispitoisuuksissa ei ole huomattavissa maantieteellistä johdonmukaisuutta (Kuva 8). Yksittäisistä sulfidiselektiivisistä uutoista $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ -uutto liuottaa jonkin verran paremmin, kuin H_2O_2 -askorbiinihappouutto, vaikkakin erot ovat pieniä. Sekvenssiuuton neljännen, sulfideita ja orgaanista ainesta liuottavan vaiheen pitoisuudet ovat melko hyvin verrannollisia kahden sulfidiselektiivisen yksittäisin osittaisuuton kanssa. Sen sijaan sekvenssiuuton ensimmäisen, helposti liukenevaa ainesta liuottavan vaiheen pitoisuudet ovat joissain pisteissä pieniä tai olemattomia, vaikka samoissa pisteissä sitruunahapolla on saatu huomattavia pitoisuuksia (esim. pisteet 181526 60-74, 181607 25 ja 181413 15-25).

Lyijyn kokonaispitoisuudet ovat selvästi suurempia itäisemmillä alueilla (Kuva 9). $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ -uutto on liuottanut paremmin kuin H_2O_2 -askorbiinihappouutto. Sekvenssiuuton neljäs, sulfideita ja orgaanista ainesta liuottava vaihe on liuottanut useimmissa pisteissä heikosti verraten kahteen sulfidiselektiiviseen yksittäiseen osittaisuuttoon. Samoin sekvenssiuuton ensimmäisen, helposti liukenevaa ainesta liuottavan vaiheen pitoisuudet ovat joissain pisteissä pieniä verraten sitruunahappouuton pitoisuuksiin.

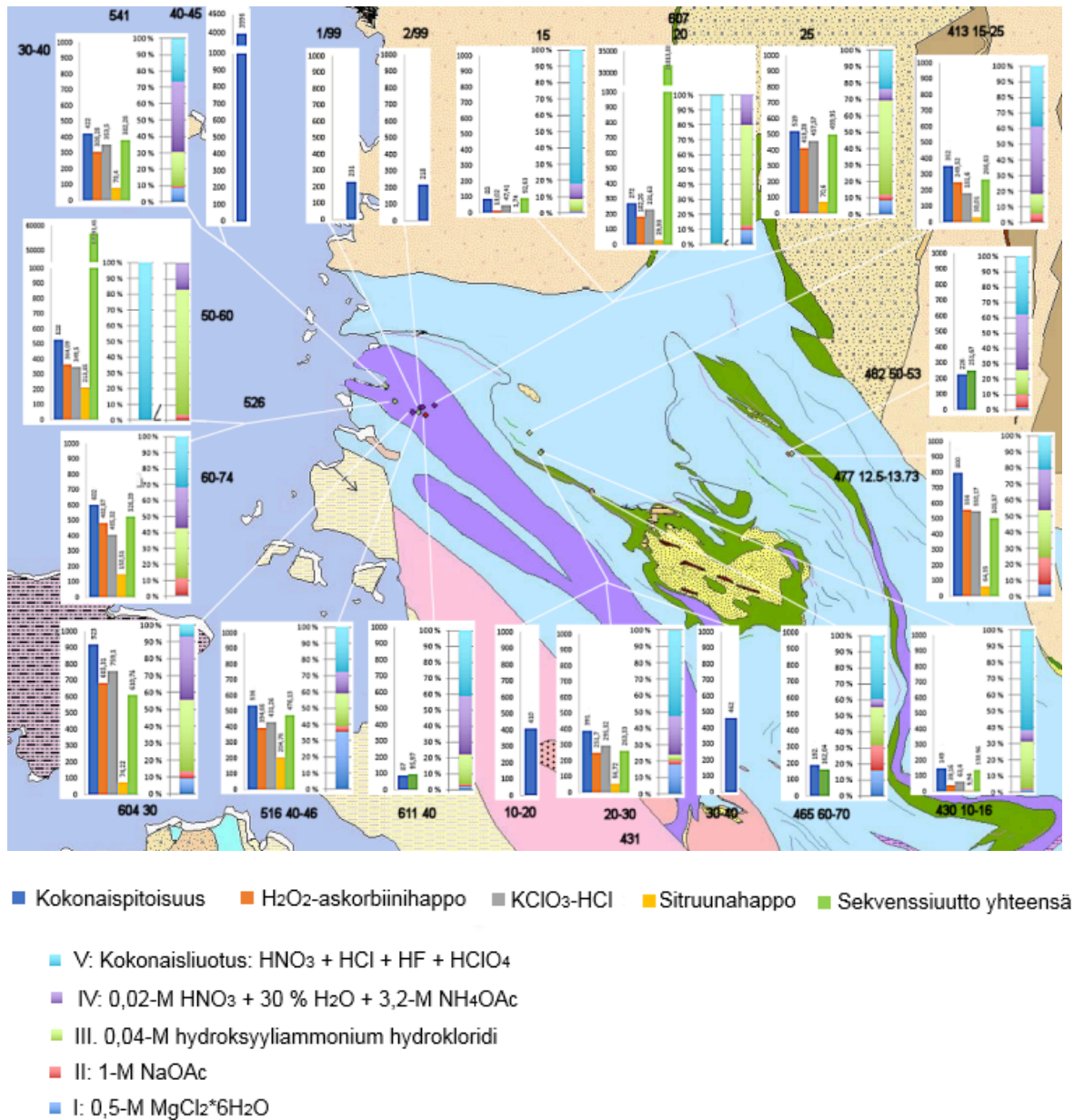
Sinkin kokonaispitoisuudet ovat keskimäärin hieman suurempia lännessä, Haukiputaan alueella (Kuva 10). Sulfidiselektiivisillä $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ - ja H_2O_2 -askorbiinihappouutoilla saadut pitoisuudet ovat kauttaaltaan suuria verraten kokonaispitoisuuksiin, eivätkä nämä suhteet vaikuta eroavan merkittävästi alueellisesti. Sitruunahappouuton ja sekvenssiuuton ensimmäisen vaiheen pitoisuudet ovat pääosin pieniä ja kohtalaisen hyvin verrannollisia.



Kuva 8. Nikkelin pitoisuudet näytesteissä eri menetelmillä. Pitoisuudet ppm. Diagrammeissa sininen pylväs kuvaa XRF:llä saatua kokonaispitoisuutta (lukuun ottamatta pisteitä 1/99, 2/99 ja 181611 40, joiden kokonaispitoisuus on määritelty kokonaisliuotuksella), oranssi pylväs H₂O₂-askorbiinihappoutolla saadun pitoisuuden, harmaa pylväs KClO₃-HCl-uutolla saadun pitoisuuden, keltainen pylväs sitruunahappoutolla saadun pitoisuuden ja vihreä pylväs sekvenssiuuton yhteenlasketun pitoisuuden. Vihreän pylvään vieressä on sekvenssiuuton kustakin vaiheesta saadun pitoisuuden prosentuaalinen osuus niin, että alimpana on sekvenssin ensimmäisen vaiheen pitoisuus ja ylimpänä viimeisen vaiheen pitoisuus. Suurennetut versiot diagrammeista ovat Liitteissä.



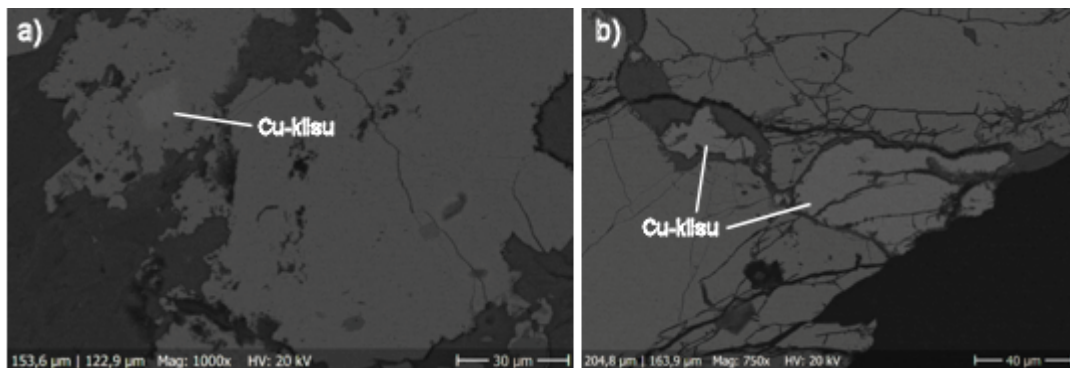
Kuva 9. Lyijyn pitoisuudet näytepisteissä eri menetelmillä. Pitoisuudet ppm. Diagrammeissa sininen pylväs kuvaa XRF:llä saatua kokonaispitoisuutta (lukuun ottamatta pisteitä 1/99, 2/99 ja 181611 40, joiden kokonaispitoisuus on määritetty kokonaisliuotuksella), oranssi pylväs H₂O₂-askorbiinihappouutolla saadun pitoisuuden, harmaa pylväs KClO₃-HCl-uutolla saadun pitoisuuden, keltainen pylväs sitruunahappouutolla saadun pitoisuuden ja vihreä pylväs sekvenssiuuton yhteenlasketun pitoisuuden. Vihreän pylvään vieressä on sekvenssiuuton kustakin vaiheesta saadun pitoisuuden prosentuaalinen osuus niin, että alimpana on sekvenssin ensimmäisen vaiheen pitoisuus ja ylimpänä viimeisen vaiheen pitoisuus. Suurennetut versiot diagrammeista ovat Liitteissä.



Kuva 10. Sinkin pitoisuudet näytteistä eri menetelmillä. Pitoisuudet ppm. Diagrammeissa sininen pylväs kuvaa XRF:llä saatua kokonaispitoisuutta (lukuun ottamatta pisteitä 1/99, 2/99 ja 181611 40, joiden kokonaispitoisuus on määritelty kokonaisliuotuksella), oranssi pylväs H₂O₂-askorbiinihappouutolla saadun pitoisuuden, harmaa pylväs KClO₃-HCl-uutolla saadun pitoisuuden, keltainen pylväs sitruunahappouutolla saadun pitoisuuden ja vihreä pylväs sekvenssiuuton yhteenlasketun pitoisuuden. Vihreän pylvään vieressä on sekvenssiuuton kustakin vaiheesta saadun pitoisuuden prosentuaalinen osuus niin, että alimpana on sekvenssin ensimmäisen vaiheen pitoisuus ja ylimpänä viimeisen vaiheen pitoisuus. Suurennetut versiot diagrammeista ovat Liitteissä.

4.3. Mineralogiset tulokset

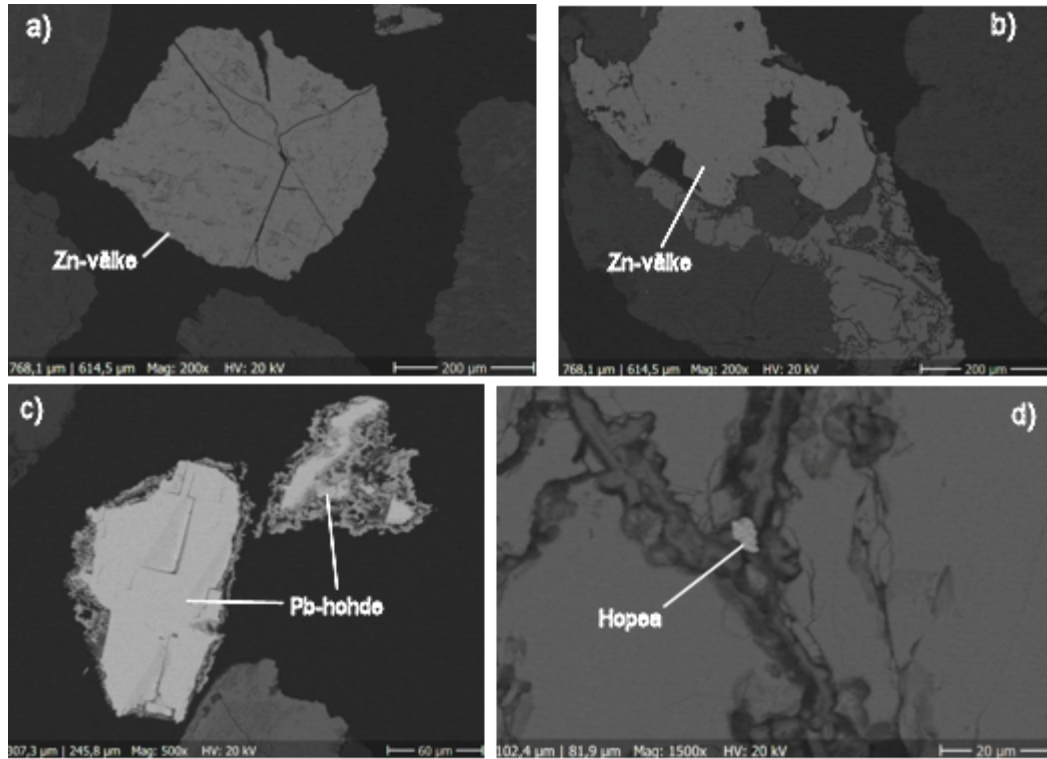
Näytteen *181 431 10-20* ohuthieessä suurin osa rakeista koostuu silikaateista tai opaakista. Opaakin seasta on löydettävissä sieltä täältä pieniä määriä esimerkiksi zirkoneja, monatsiittia, kalsiittia, rutiilia ja ilmeniittia. Löydetyistä sulfideista suurin osa on rikkikiisua, joskin sitäkin on vähemmän kuin useimmissa muista hieissä. Kuperikiisu on pääosin pieninä sulkeumina rikkikiisun sisällä (Kuva 11a). Tämän tyyppisiä rakeita löytyi 21 kappaletta. Lisäksi löytyi neljä suurempaa, mutta silti pienehköä kuperikiisuraetta kvartsin ja muiden silikaattien seasta. Kaksi vastaavanlaista kuperikiisuraetta löytyi myös rikkikiisun ympäröimänä (Kuva 11b). Myös yksi erillinen kuperikiisurae löytyi. Yhdestä rakeesta löytyi kromiittia.



Kuva 11. Näytteen 181431 10-20 kiillotetussa ohuthieessä kupari esiintyi pääosin pieninä sulkeumina rikkikiisun seassa (a), mutta myös hieman suurempina rakeina, esimerkiksi rikkikiisun ympäröimänä (b). SEM-BSE-kuvia

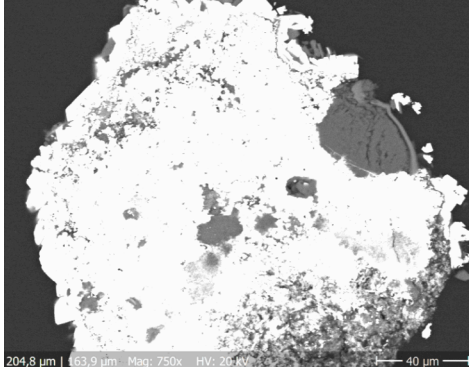
Näytteen *181 431 20-30* ohuthieessä suurin osa rakeista on silikaattia, kuten kvartsia, maasälpää ja biotiittia. Sulfideista eniten löytyi rikkikiisua. Magneettikiisua löytyi yhdestä rakeesta. Kuperikiisua löytyi ainakin viidestä rakeesta, joista neljässä se oli pieninä sulkeumina rikkikiisun ja/tai kvartsin seassa ja joista yksi oli kokonainen rae. Sinkkivälkettä löytyi ainakin neljästä rakeesta, joista yksi oli kokonainen (Kuva 12a), kaksi oli jaettuna rikkikiisun ja kvartsin kanssa (Kuva 12b), sekä yksi, jossa se oli pienen myös rutiilia sisältävän kvartsirakeen sisällä. Lyijyhohdetta löytyi kaksi pientä kokonaista raeita vierekkäin (Kuva 12c). Hopeaa löytyi kaksi hyvin pientä raeita, joiden

ympärillä oli raudan oksideja ja rikkikiisua (Kuva 12d). Monista rakeista löytyi myös pieniä määriä zirkonia ja ilmeniitteitä. Myös monatsiittia löytyi jonkin verran.



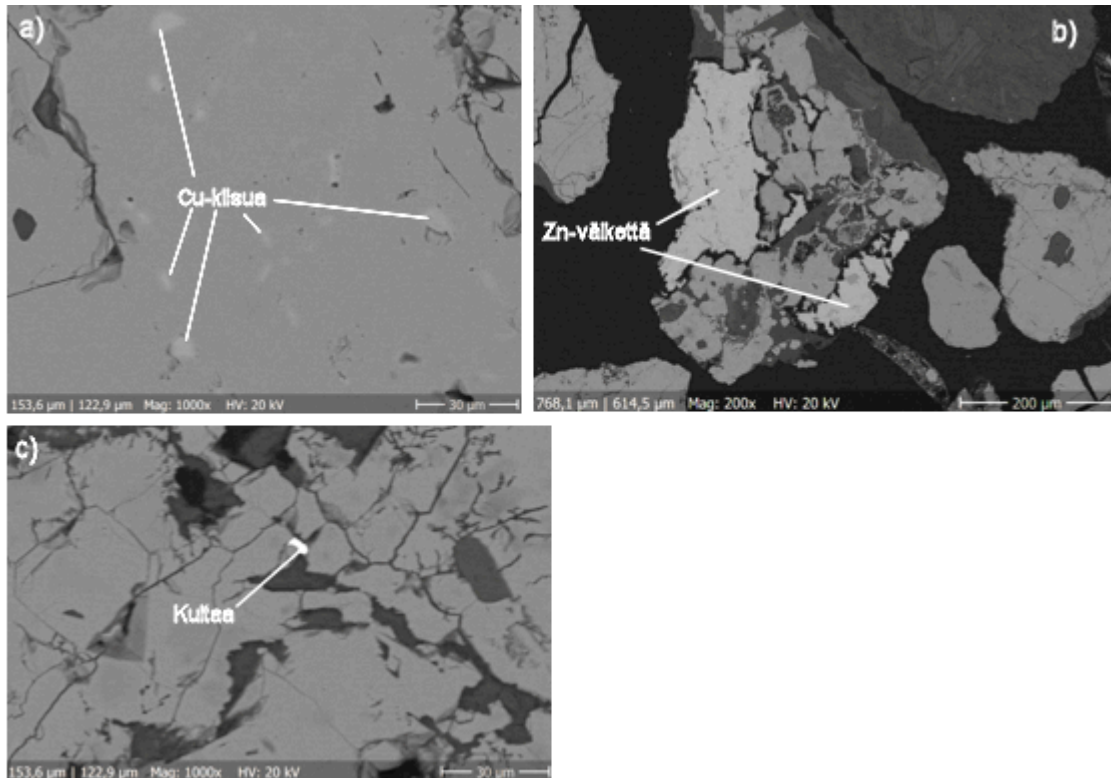
Kuva 12. Näytteen 181431 20-30 kiillotetusta ohuthieestä löytyi kokonainen sinkkivälkerae (a), rae, jossa on sinkkivälkettä, rikkikiisua ja kvartsia (b), lyijyhohdetta (c) ja hopearae rautaoksidien ympäröimänä (d). SEM-BSE-kuvia.

Näytteen 181 431 30-40 ohuthieessä rakeet ovat suurimmaksi osaksi silikaatteja. Sulfideista eniten löytyi rikkikiisua. Kuperikiisua löytyi ainakin kolmesta rakeesta, joista yksi oli kokonainen rae ja kahdessa sitä oli hieman silikaatin keskellä. Silkkivälkettä löytyi neljä kokonaista rautta. Lyijyhohdetta löytyi yksi kokonainen pienehkö rae (Kuva 13). Lisäksi löytyi yksi kokonainen zirkonirae, sekä useita rakeita, joista löytyi pieniä määriä zirkonia, rutiilia, ilmeniittiä ja/tai monatsiittia.



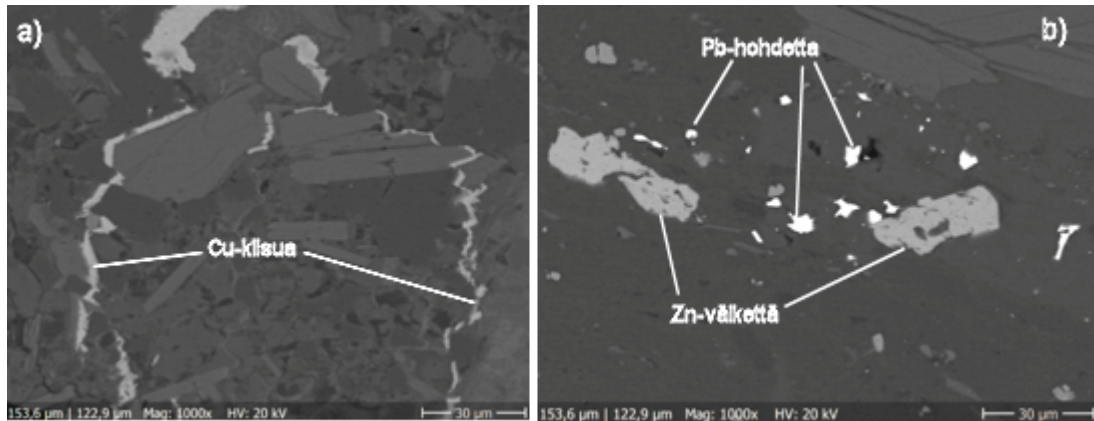
Kuva 13. Näytteen 181431 30-40 kiillotetusta ohuthieestä löytyi yksi kokonainen lyijyhohderae (SEM-BSE-kuva).

Näytteen *181465* 60-70 ohuthieessä suurin osa pienistä rakeista on rikkikiisua, joista ainakin 19 sisältää myös pieniä määriä magneettikiisua. Suuret rakeet ovat silikaattia. Kuperikiisua löytyi ainakin kahdeksasta rikkikiisurakeesta pieninä sulkeumina (Kuva 14a). Kahdessa näistä rakeista oli sekä kuparikiisu-, että magneettikiisusulkeumia. Sinkkivälkettä löytyi ainakin viidestä rakeesta, joista neljä oli kokonaisia ja yksi oli jaettu rikkikiisun kanssa (Kuva 14b). Lyijyhohdetta löytyi ainakin 13 rakeesta, joista 6 oli kokonaisia ja joista kahdessa oli mukana myös kalimaasälpää ja muita silikaatteja. Loput olivat pieninä rakeina rikkikiisun ja/tai silikaattien seassa. Baryyttia löytyi yhdestä rakeesta rikkikiisun ja silikaatin keskeltä. Yhdestä rakeesta löytyi hyvin pieni kultarae (Kuva 14c). Lisäksi löytyi useita monatsiittia sisältäviä rakeita, sekä joitakin rautaoksidirakeita.



Kuva 14. Näytteen 181465 60-70 kiillotetussa ohuthieessä kuparikiisu esiintyi pieninä sulkeumina rikkikiisun seassa (a). Yhdessä rakeessa sinkkivälke esiintyi yhdessä rikkikiisun kanssa (b). Rikkikiisun seasta löytyi yksi pieni kultarae (c). SEM-BSE-kuvia.

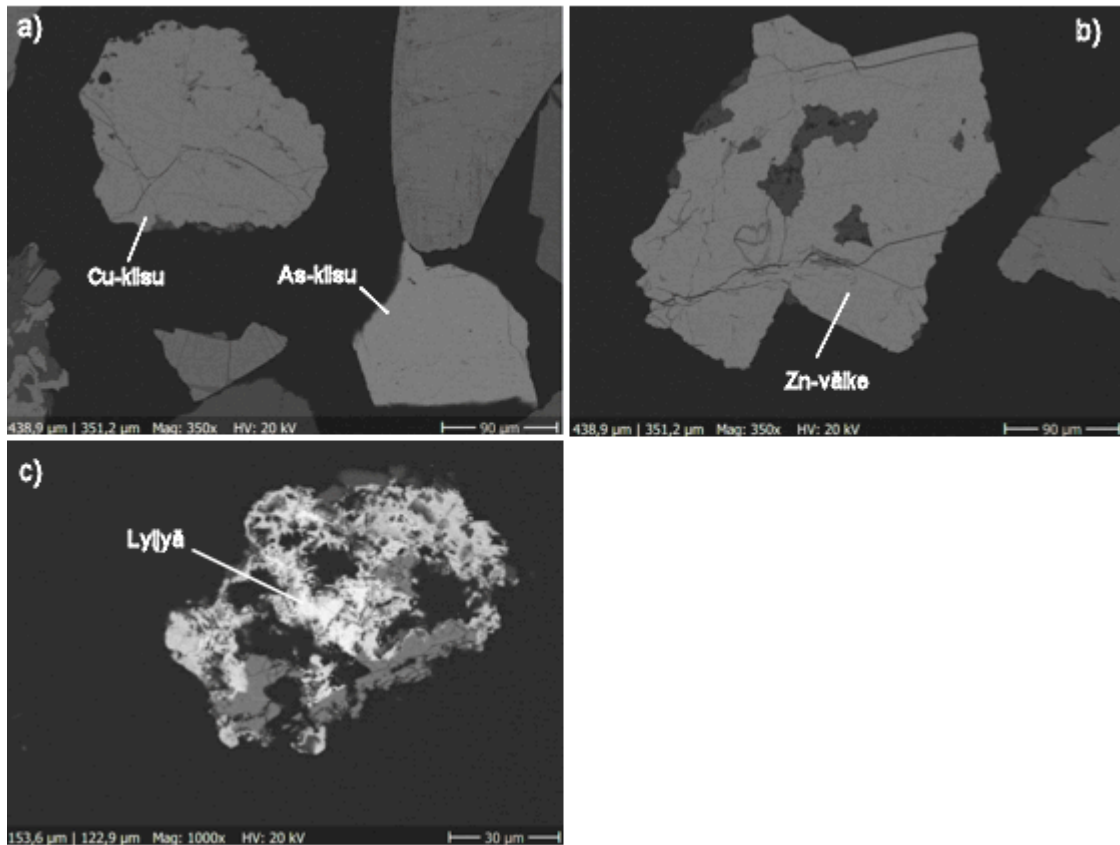
Näytteen 181482 50-53 ohuthieessä suurin osa rakeista on silikaatteja. Melkein jokaisessa niistä löytyi lisäksi jotain pientä ja BSE-kuvassa kirkkaana esiintyvää, usein useita eri mineraaleja samassa rakeessa. Kuparikiisua löytyi ainakin 16 rakeesta silikaattien, kuten kvartsin ja maasälvän, tai silikaatin sisältämien rikkikiisun tai rutiilin seasta yleensä pieninä sulkeumina tai kuten ainakin yhdessä rakeessa, rihmoina (Kuva 15a). Samalla tavoin kuin kuparikiisua löytyi silikaatin seasta myös sinkkivälkettä ainakin 31 rakeesta, lyijyhohdetta ainakin 12 rakeesta, sekä rikkikiisua monista rakeista. Joskus kyseisiä mineraaleja löytyi myös samasta rakeesta (Kuva 15b). Jonkin verran löytyi myös rutiilia, zirkonia, monatsiittia, magneettikiisua ja rautaoksideoja.



Kuva 15. Näytteen 181482 50-53 kiillotetussa ohuthieessä kupari esiintyi paikoitellen rihmoina silikaatin seassa (a). Sinkkiväikettä ja lyijyhohdeta esiintyi pieninä pitoisuuksina silikaatin seassa (b). SEM-BSE-kuvia.

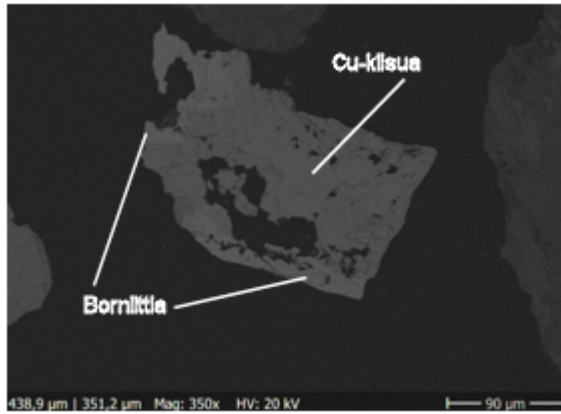
Näytteen 181516 40-46 ohuthieessä suurin osa rakeista on rikkikiisua. Useissa, noin neljäsosassa rikkikiisurakeista, on mukana myös hieman magneettikiisua. Monissa on mukana myös arseenikiisua. Kuparikiisua löytyi hieman ainakin yhdestä rikkikiisurakeesta ja sinkkiväikettä ainakin kahdesta rakeesta. Lisäksi yksi kokonainen myös rikkikiisua sisältävä sinkkiväikerae löytyi.

Näytteen 181526 50-60 ohuthieen pienistä rakeista suunnilleen sama määrä on rikkikiisua ja rautaoksidia. Kuparikiisua on ainakin 21 rakeessa pieninä sulkeumina. Ainakin kahdeksassa rakeessa kuparikiisua on enemmän tai vähemmän yhdessä rikkikiisun kanssa, joskus jopa puolet rakeesta, ja ainakin noin kuudessa tummassa kvartsi- tai amfibolirakeessa sitä on pieninä määrinä. Myös joitakin kokonaisia (Kuva 16a) tai arseenikiisun kanssa jaettuja kuparikiisurakeita löytyi. Sinkkiväikettä löytyi 18 rakeesta, joista 10 oli kokonaisia rakeita (Kuva 16b) ja loput pieninä sulkeumina rikkikiisun tai silikaatin seassa. Osa kokonaisista rakeista sisälsi myös vähän amfibolia, osa rikkikiisua. Jotkut sinkkiväikkeitä olivat vähärautaisia. Lyijyä löytyi ainakin viidestä tai kuudesta rakeesta, yleensä pieninä kokonaisina rakeina, joissa oli mukana myös jotain muuta, kuten rikkikiisua, kalsiittia, kuparikiisua, tai amfibolia. Lisäksi löytyi yksi hyvin kirkas lyijyä tai rikkiä, sekä seleeniä sisältävä mineraalirae, jonka ympärillä on rikkikiisua (Kuva 16c). Myös yksi kromiittirae löytyi.



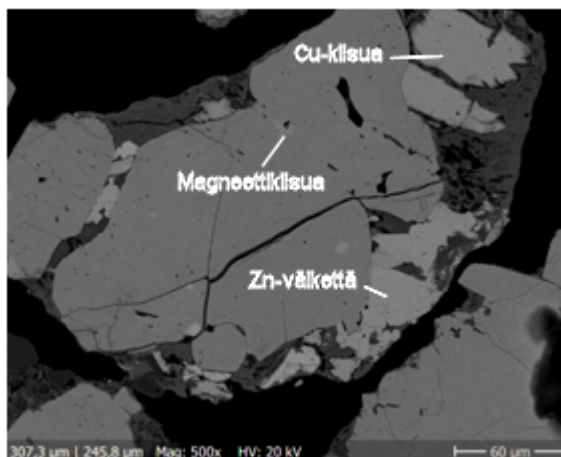
Kuva 16. Näytteen 181526 50-60 kiillotetussa ohuthieessä esiintyi kokonaisina rakeina kuparikiisua ja arsenikiisua (a), sekä sinkkivälkettä (b). Yhdessä rakeessa esiintyi myös lyijyä tai rikkiä, sekä seleeniä (c). SEM-BSE-kuvia.

Näytteen 181526 60-74 BSE-kuvassa vaaleat ja värikkäät mineraalit ovat pääosin rikkikiisua ja tummat pääosin silikaatteja. Muutamassa rikkikiisurakeessa on mukana myös vähän magneettikiisua. Kuparikiisua on monissa rikkikiisurakeissa pieninä sulkeumina. Lisäksi löytyi yksi kokonainen kuparikiisurake, sekä yksi rake, jossa on sekä kuparikiisua, että borniittia (Kuva 17). Sinkkivälkettä löytyi ainakin 28 kokonaista raetta, joista osa on suuria, osa pieniä, osa repaleisia ja osassa on mukana myös rikkikiisua ja/tai silikaatteja, kuten amfibolia. Jonkin verran sinkkivälkettä löytyi myös pieninä sulkeumina rikkikiisussa. Lisäksi löytyi yksi lyijyhohderake, jossa oli mukana myös rikkikiisua ja kuparikiisua.



Kuva 17. Näytteen 181526 60-74 kiillotetusta ohuthieestä löytyi rae, jossa kuparikiisu ja borniitti esiintyivät yhdessä (SEM-BSE-kuva).

Näytteen 181541 40-45 ohuthieen rakeista noin puolet on rikkikiisua ja puolet magneetikiisua. Kuparikiisua oli pieninä suotautumina 13 rautasulfidirakeessa. Ainakin 18 rautasulfidirakeessa kuparikiisua oli enemmän kuin pelkkinä suotautumina. Sinkkivälkettä löytyi pieninä suotautumina 41 rautasulfidirakeesta. Ainakin 14 rautasulfidirakeesta sinkkivälkettä löytyi enemmän, kuin pelkkänä suotautumana ja lisäksi löytyi yksi kokonainen sinkkivälkerae. Joskus kuparikiisu ja sinkkivälke esiintyivät myös samassa rakeessa (Kuva 18). Lyijyhohdetta löytyi hieman parista rakeesta magneetikiisun seasta. Kaikki edellä mainitut lukumäärät ovat todennäköisesti ainakin tuplasti suurempia, sillä kaikkia rakeita ei käyty läpi.



Kuva 18. Näytteen 181541 40-45 kiillotetusta ohuthieestä löytyi rae, jossa kuparikiisu, sinkkivälke, magneetikiisu ja rikkikiisu esiintyivät yhdessä (SEM-BSE-kuva).

Näytteen 181611 40 ohuthieessä suurin osa rakeista on silikaatteja tai rikkikiisua. Kuparikiisua on ainakin viidessä rakeessa. Sinkkivälkettä löytyi kuusi kokonaista rietta, sekä yksi rae, jossa sitä oli hieman mukana. Yhdestä rakeesta löytyi lyijyä yhdessä kuparikiisun kanssa. Arseenikiisua löytyi yksi kokonainen rae, sekä yhdestä rakeesta silikaatin seasta. Kyseessä oli sama rae, jossa oli myös hieman sinkkivälkettä. Silikaatin seassa oli myös pieniä määriä zirkonia, ilmeniittiä, rutiilia ja magneettikiisua.

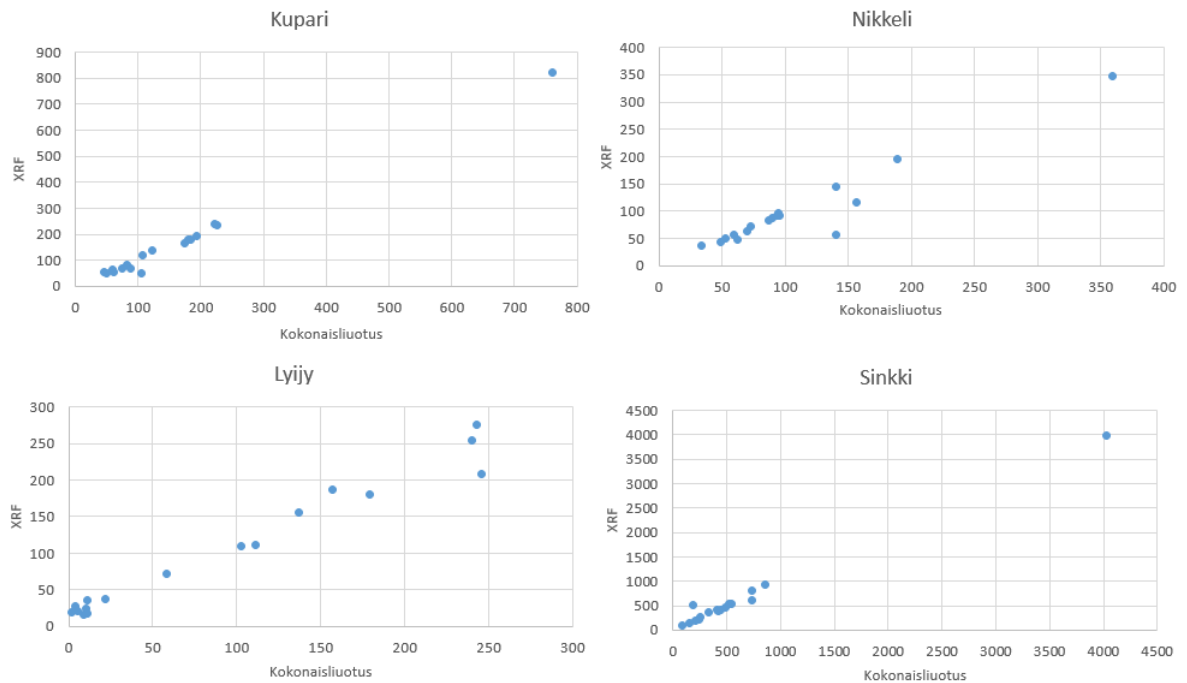
5. TULOSTEN TARKASTELU

Koboltin, kuparin, nikkelin, lyijyn ja sinkin kokonaispitoisuuksia, sekä osittaisuuttomenetelmillä saatuja pitoisuuksia tarkastellaan Pohjois-Pohjanmaan liuskejaksolla, erityisesti malmipotentialisiksi arvioiduilla alueilla. Sinkin ja kuparin kokonaispitoisuudet, sekä sulfidiselektiivisillä menetelmillä saadut pitoisuudet ovat suuria etenkin kyseisten metallien sulfidimalmien osalta kriittisiksi arvioidulla Haukiputaan muodostuman alueella (Korkiakoski 2002). Lyijyn vastaavat pitoisuudet puolestaan ovat suuria niin sanotun lyijytaskun alueella, eli lyijy- ja hopeamalmien osalta kriittiseksi arvioidulla alueella. Kyseisten metallien malmimineraaleja, varsinkin sinkkivälkettä ja kuparikiisua ja jonkin verran myös lyijyhohdetta, löytyi ohuthieistä. Kaikki näytteet ovat peräisin nuoremman jäätikön virtaussuunnan (280–290°) mukaisesta moreenipatjasta.

Ohuthieestä 181465 60-70 löytyi pieni kultarae (Kuva 14c). Pohjois-Pohjanmaan malmiprojektin yhteydessä kultaa löytyi anomaalisia pitoisuuksia (>10 ppb) usealta kohteelta, myös läheltä kyseistä näytepistettä (Korkiakoski 2002, Alapieti et al. 2000). Ohuthieestä 181431 20-30 löytyi hieman hopeaa. Kyseinen näytepiste sijaitsee lähellä Martinkankaan aluetta, missä lohkarresta on analysoitu korkeita hopeapitoisuuksia. Nämä havainnot osoittavat, että lisätutkimuksia myös kullan ja hopean suhteen kannattaa tehdä. Useista hieistä löytynyt kromiitti on mahdollisesti peräisin Kemin kromimalmiesiintymältä, josta se on kulkeutunut jäätikön mukana yli 100 km matkan.

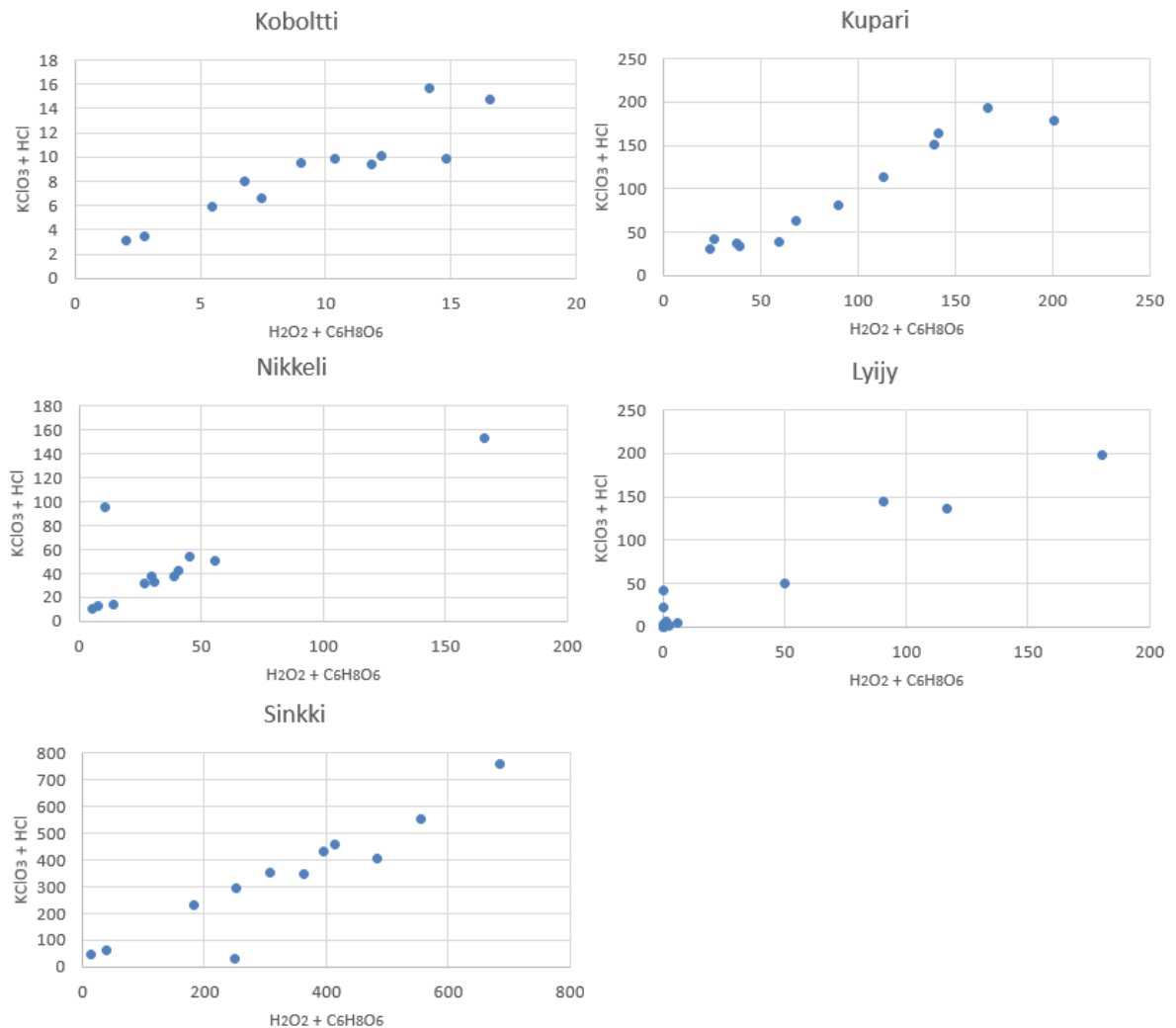
Kokonaisliuotuksella ja XRF:llä saadut tulokset vertautuvat pääosin hyvin toisiinsa (Kuva 19). Koska kokonaisliuotuksella saadut pitoisuudet monessa näytepisteessä ovat

jääneet pienemmiksi, kuin sulfidiselektiivisillä uutoilla saadut tulokset (Kuvat 3 ja 4), käytetään tulosten tarkastelussa XRF:llä saatuja tuloksia, lukuun ottamatta niitä pisteitä, joissa sitä ei ole tehty. Koboltin kaikki kokonaispitoisuudet ovat kokonaisliuotuksella saatuja. Samoin näytteistä 1/99, 2/99, sekä 611 40 on pelkästään kokonaisliuotuksella saadut tulokset, sillä niistä ei tehty XRF-analyysijä.



Kuva 19. Kokonaisliuotuksella ja XRF-analyysillä saatujen pitoisuuksien vertailu metallikohtaisesti. Koboltin osalta XRF-analyysijä ei tehty. Kaikki pitoisuudet ovat ppm.

Sulfidiselektiivisillä $\text{KClO}_3\text{-HCL}$ - ja H_2O_2 -askorbiinihappouuttoilla saadut pitoisuudet näyttävät pääosin vertautuvan hyvin toisiinsa yksittäisiä poikkeuksia lukuun ottamatta (Kuva 20). Lyijyn kohdalla useissa näytteissä ei H_2O_2 -askorbiinihappouuttolla ole saatu pitoisuuksia lainkaan, mutta tämä voi johtua ylipäättään pienistä lyijyn kokonaispitoisuuksista kyseisissä näytteissä.



Kuva 20. Sulfidiselektiivisillä $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ - ja H_2O_2 -askorbiinihappouutoilla saatujen pitoisuuksien vertailu metallikohtaisesti. Kaikki pitoisuudet ovat ppm.

5.1. Koboltti

Koboltin kokonaispitoisuudet, jotka vaihtelevat enimmäkseen välillä 10–30 ppm, sopivat koboltin kokonaispitoisuuksien normaaliin vaihteluväliin maaperässä, 1–40 ppm (Taylor 1964, De Vos ja Tarvainen 2006), kuten myös Euroopan laajuiseen maaperän kokonaispitoisuuksien vaihteluväliin <3–170 ppm (De Vos ja Tarvainen 2006). Hammaslahden Cu-malmialueen mediaani kobolttipitoisuus on fylliitissä 30 ppm ja

mustaliuskeessa 40 ppm (Loukola-Ruskeeniemi et al. 1991). Talvivaaran mustaliuskeen mediaani kobolttipitoisuus on 46 ppm vaihdellen välillä 10–158 ppm (Loukola-Ruskeeniemi ja Lahtinen 2013). Pohjois-Pohjanmaan liuskejakson kobolttipitoisuudet ovat pienempiä, ainoastaan suurin, pisteen 181541 40–45 pitoisuus 46 ppm, saavuttaa edes Talvivaaran mediaanipitoisuuden. Pohjois-Pohjanmaan liuskejaksoa ei olekaan pidetty koboltin suhteen malmipotentialisena (Korkiakoski 2002).

Sekvenssiuuttojen perusteella suurin osa koboltista on sitoutunut vaikealiukoisiin mineraaleihin, kuten silikaatteihin. Tätä voi selittää ohuthieissä esiintyneet amfibolit ja kiilteet, kuten biotiitti, jotka voivat sisältää koboltia (De Vos ja Tarvainen 2006). Toiseksi merkittävimmin koboltia on sekvenssiuuttojen perusteella liuennut Fe-Mn-oksidiin kiinnittyneenä. Koboltti saostuu usein kiinnittyneenä Fe-Mn-oksidiin (De Vos ja Tarvainen 2006). Myös ohuthieistä oli löydettävissä merkittäviä määriä raudan oksideja.

Sekä yksittäisten sulfidiselektiivisten osittaisuuttojen, että sekvenssiuuton sulfidiselektiivisen fraktion mukaan koboltia on kiinnittyneenä jonkin verran sulfideihin. Ohuthieistä ei löytynyt varsinaisia kobolttisulfideja, kuten kobolttihohdetta, mutta koboltia voi esiintyä aksessorisena muissa sulfideissa, kuten sinkkivälkkeessä, rikkikiisussa, magneettikiisussa ja arseenikiisussa (De Vos ja Tarvainen 2006), joita kaikkia ohuthieistä löytyi.

5.2. Kupari

Kuparin kokonaispitoisuudet vaihtelevat pääosin 48 ja 240 ppm välillä ja suurimmat kokonaispitoisuudet sijaitsevat suurilta osin kuparin suhteen malmipotentialiseksi arvioidulla Haukiputaan muodostuman alueella (Kuva 7), jonka fylliitit ja mustaliuskeet sisältävät kohonneita määriä kuparia (Korkiakoski 2002). Kiimingin liuskejakson mustaliuskeessa kuparipitoisuuden mediaaniksi on määritetty 225 ppm (maksimi 3000 ppm) (Ahtonen 1996, Korkiakosken 2002 mukaan). Hammaslahden Cu-malmialueen mediaani kuparipitoisuus on fylliitissä 60 ppm ja mustaliuskeessa 340 ppm (Loukola-Ruskeeniemi et al. 1991). Talvivaaran musta-liuskeen mediaani kuparipitoisuus on 708 ppm vaihdellen välillä 56–2280 ppm (Loukola-Ruskeeniemi ja Lahtinen 2013).

Euroopan laajuisesti maaperän mediaani kuparin kokonaispitoisuus maaperässä on 13,9 ppm vaihdellen välillä 0,86–125 ppm (De Vos ja Tarvainen 2006), joten Pohjois-Pohjanmaan liuskejakson kuparipitoisuudet ovat selvästi keskimääräistä suuremmat, mutta kuitenkin pienemmät kuin muilla mustaliuskealueilla.

Sekä sulfidiselektiivisten $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ - ja H_2O_2 -askorbiinihappouuttojen, että sekvenssiuuttojen perusteella suuri osa kuparista on sitoutuneena sulfideihin (Kuva 7). Mineralogisen tutkimuksen mukaan näytteistä myös löytyy paljon kuparikiisua, joka on kuparin tärkein malmimineraali Suomessa (Hytönen 1999). Pääosin se on pieninä sulkeumina rikkikiisun seassa. Jonkin verran myös suurempia, tai kokonaisia kuparikiisurakeita löytyi, joten malmipotentiaalia on olemassa.

Seuraavaksi eniten kuparia on sitoutunut sekvenssiuuttojen perusteella residuaaliin fraktioon, eli esimerkiksi silikaatteihin. Kupari esiintyykin laajimmin pieninä pitoisuuksina biotiitissa ja muissa kiilteissä, amfioleissa ja pyrokseeniä (De Vos ja Tarvainen 2006), joista etenkin kahta ensiksi mainittua esiintyi paljon ohutheissa.

5.3. Nikkeli

Nikkelin kokonaispitoisuudet vaihtelevat 36 ppm ja 195 ppm välillä, joista suurimmat pitoisuudet ovat pääosin mustaliuskeen hallitsemilla Haukiputaan asemakylän ja Mietunperän alueilla (Kuva 8). Esimerkiksi Hammaslahden mustaliuskeen mediaani nikkelipitoisuus on 400 ppm (Loukola-Ruskeeniemi et al. 1991) ja Talvivaaran vastaava on 416 ppm vaihdellen välillä 62–1530 ppm (Loukola-Ruskeeniemi ja Lahtinen 2013), joten Pohjois-Pohjanmaan liuskejakson pitoisuudet ovat selvästi pienempiä. Pohjois-Pohjanmaan liuskejaksoa ei pidetäkään malmipotentiaalisena nikkelin suhteen (Korkiakoski 2002). Hieistä ei löytynyt varsinaisia nikkelin sulfidimineraaleja, kuten pentlandiittia. Sekä sulfidiselektiiviset $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ -uutto ja H_2O_2 -askorbiinihappouutto, että sekvenssiuuton sulfidiselektiivinen fraktio kuitenkin näyttävät, että jonkin verran nikkeliä on sitoutunut sulfideihin. Useat muut mustaliuskeen sisältämät sulfidimineraalit, kuten rikkikiisu ja kuparikiisu, voivat sisältää nik-

keliä (De Vos ja Tarvainen 2006), joten todennäköisesti sulfidien sisältämä nikkeli on sitoutuneena niihin.

Sekvenssiuuttojen perusteella suuri osa nikkelistä on sitoutunut vaikeasti hajoaviin mineraaleihin, kuten silikaatteihin. Seuraavaksi eniten sulfidien ohella nikkeliä on sitoutunut Fe-Mn-oksideihin, joihin sillä on myös vahva taipumus sitoutua maaperässä (De Vos ja Tarvainen 2006). Lisäksi sekvenssiuuton ensimmäisen vaiheen sekä sitruunahappouuton perusteella nikkeliä on sitoutuneena jonkin verran helposti liukenevaan fraktioon. Nikkeliä voi olla sitoutuneena esimerkiksi savimineraaleihin (De Vos ja Tarvainen 2006), tai hajonneisiin sulfideihin.

5.4. Lyijy

Lyijyn kokonaispitoisuudet ovat selvästi jakautuneet maantieteellisesti. Alueen itäosissa, Hanhiperän ja Pikku-Martimon alueilla, pitoisuudet ovat selkeästi suurempia, pienimmillään 110 ppm ja suurimmillaan 275 ppm pisteessä 181477 12,5-13,7 (Kuva 9). Hanhiperän alueelta on löytynyt dolomiittilohkareita, jotka sisältävät lyijyä sekä hopeaa anomaalisina pitoisuuksina, ja kyseistä aluetta pidetään potentiaalisena Pb-Ag-malmien löytymiselle (Korkiakoski 2002). Lännempänä Haukiputaan mustaliuskeen ja fylliitin hallitsemilla alueilla pitoisuudet ovat selvästi pienempiä, 16 ja 71 ppm välillä. Pohjois-Pohjanmaan liuskejakson mustaliuskeen lyijyn mediaanipitoisuus on 39 ppm (Ahtonen 1996, Korkiakosken 2002 mukaan). Nämä pitoisuudet vaikuttaisivat vertaustuvan melko hyvin muiden Suomessa esiintyvien mustaliuske ja/tai fylliittimuodostumien lyijypitoisuuksien kanssa: esimerkiksi Talvivaaran mustaliuskeen mediaani lyijypitoisuus on 34 ppm vaihdellen välillä <2–75 ppm (Loukola-Ruskeeniemi ja Lahtinen 2013). Hammaslahden Cu-malmialueen mediaani lyijypitoisuus on fylliitissä 20 ppm, mutta mustaliuskeessa jonkin verran suurempi, 90 ppm (Loukola-Ruskeeniemi et al. 1991). Euroopan laajuisesti lyijyn mediaani kokonaispitoisuus maaperässä on 17,2 ppm, vaihdellen välillä <3–938 ppm (De Vos ja Tarvainen 2006), joten tulokset sopivat yhteen myös niiden suhteen.

Sulfidiselektiivisten $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ - ja H_2O_2 -askorbiinihappouuttojen mukaan merkittäviä pitoisuuksia lyijyä on sitoutuneena sulfideihin erityisesti lyijyn suhteen malmipotentialisilla Hanhiperän ja Pikku-Martimon alueilla (Korkiakoski 2002, Kuva 9). Samoilta seuduilta peräisin olevat ohuthieet 181 465 60-70 ja 181 482 50-53 sisälsivät eniten lyijyhohdetta, mikä osaltaan antaa vahvistusta malmipotentialille, joskin lyijyhohdetta löytyi pieninä määrinä suurimmasta osasta muitakin hieitä. Sen sijaan sekvenssiuuton sulfideita ja orgaanista ainesta liuottava fraktio ei ole juurikaan saanut merkittäviä pitoisuuksia niistä pisteistä, joista yksittäiset sulfidiselektiiviset uuttomenetelmät ovat (Kuva 9). Tessierin (1979) sekvenssiuuton on todettu liuottavan heikommin juuri kyseistä fraktiota, joten on mahdollista, että lyijypitoiset sulfidit ovat liuenneet näissä tapauksissa edelliseen, Fe-Mn-oksidiselektiiviseen fraktioon (Anju ja Banerjee 2010, Kuva 9). Tämä on osaltaan voinut kasvattaa sekvenssiuuton kolmannessa vaiheessa liuenneen lyijyn pitoisuuksia, joskin lyijy on usein maaperässä muutenkin sitoutuneena Fe-Mn-oksidiin (De Vos ja Tarvainen 2006).

Sekvenssiuuttojen perusteella lyijyä on sitoutuneena jonkin verran myös karbonaatteihin. Lyijy voi joissain maaperätyypeissä olla sitoutuneena kalsium-karbonaattipartikkeleihin (Kabata-Pendias 2001, De Vos ja Tarvainen 2006), ja joistain ohuthieistä löytyi kalsiittia, joten lyijy lienee kyseisissä pisteissä sitoutuneena siihen. Sitruunahappouutolla on saatu useista näytteistä suhteellisen korkeita pitoisuuksia (Kuvat 5 ja 9). Kyseisissä pisteissä myös sekvenssiuuton ensimmäisen vaiheen pitoisuudet ovat huomattavissa. On mahdollista, että lyijyä on sitoutuneena helposti liukeneviin sekundäärimineraaleihin, kuten savimineraaleihin (De Vos ja Tarvainen 2006).

5.5. Sinkki

Käsiteltävistä metalleista sinkin kokonaispitoisuudet ovat suurimmat, pääosin 150 ja 923 ppm välissä. Alueen fylliittien ja mustaliuskeiden onkin todettu jo aiemmin sisältävän sinkkiä korkeina pitoisuuksina ja Haukiputaan muodostumaa pidetään potentiaalisena sinkkimalmien esiintymiselle (Korkiakoski 2002). Pohjois-Pohjanmaan liuskejakson mustaliuskeen sinkin mediaanipitoisuudeksi on määritetty 311 ppm ja

maksimipitoisuudeksi 3000 ppm (Ahtonen 1996, Korkiakosken 2002 mukaan). Nämä pitoisuudet ovat kuitenkin selvästi pienempiä verraten muiden Suomessa esiintyvien mustaliuske ja/tai fylliittimuodostumien sinkkipitoisuuksiin. Esimerkiksi Talvivaaran mustaliuskeen mediaani sinkkipitoisuus on 3060 ppm vaihdellen välillä 136–6380 ppm (Loukola-Ruskeeniemi ja Lahtinen 2013) ja Hammaslahden mustaliuskeen mediaani sinkkipitoisuus on 1250 ppm (Loukola-Ruskeeniemi et al. 1991).

Käsiteltävien näytepisteiden sinkin kokonaispitoisuudet ylittävät edellä mainitut mediaanipitoisuudet ainoastaan kahdessa pisteessä. Kyseisten pisteiden, 181526 50–60 ja 181607 20, pitoisuudet tosin ovat niin korkeat (57000 ja 32000 ppm), että niitä voidaan pitää mahdollisesti virheellisinä. Tähän tuntuisi viittaavan myös se, että samoista näytteistä määritettyjen kokonaisliuotusten ja XRF-analyysien pitoisuudet ovat selvästi pienemmät ja paremmin linjassa muiden kokonaispitoisuuksien kanssa (Taulukot 3 ja 4). Hammaslahden fylliitin mediaani sinkkipitoisuus on 100 ppm (Loukola-Ruskeeniemi et al. 1991), mikä taas on pienempi, kuin käsiteltävien näytepisteiden kokonaispitoisuuksista pienin.

Sulfidiselektiivisten $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ - ja H_2O_2 -askorbiinihappouuttojen perusteella sinkkiä on kiinnittyneenä sulfideihin melko paljon. Samaa osoittavat myös sekvenssiuuttojen tulokset. Ohuthieistä löytyi paljon sinkkivälkettä, joka on tärkein sinkin malmimineraali Suomessa (Hytönen 1999). Kuparikiisuun verraten sinkkivälke esiintyy hieissä useammin kokonaisina itsenäisinä rakeina. Tämä saattaa viitata siihen, että sinkin suhteen alueella on suurempi malmipotentiali.

Sekvenssiuuttojen perusteella sinkkiä on myös yleisesti sitoutuneena paljon raudan ja mangaanin oksideihin. Sinkki sitoutuu luonnostaan Fe-Mn-oksideihin (De Vos ja Tarvainen 2006), mutta osa sulfideihin tai orgaaniseen ainekseen sitoutuneesta sinkistä on voinut liueta kyseisessä fraktiossa samasta syystä kuin lyijyllä, eli johtuen Tessierin (1979) sekvenssiuuton epätehokkuudesta neljännen, sulfideja ja orgaanista ainesta liuottavan vaiheen suhteen (Anju ja Banerjee 2010).

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Kemialliset osittaisuuttomenetelmät osoittavat, että huomattava osa kuparista, sinkistä ja lyijystä, joiden suhteen Pohjois-Pohjanmaan liuskejaksolla on arvioitu olevan malmipotentialiaa, ovat kiinnittyneenä sulfideihin. Erityisesti korkeita sulfidipitoisuuksia sinkin ja kuparin osalta esiintyy juuri malmipotentialiseksi arvioidulla Haukiputaan muodostuman alueella ja lyijyn suhteen vastaavasti dolomiittipitoisia kiviä sisältävän ”lyijytaskun” alueella. Lisäksi mineralogisessa tutkimuksessa moreenin hiekkafraktion ohuthieistä löytyi kohtalaisen paljon kuparikiisua ja sinkkivälikettä, sekä jonkin verran myös lyijyhohdetta. Tulokset siis antavat varmistusta alueen malmipotentialille. Pienet määrät löytynyttä kultaa ja hopeaa voivat myös antaa syytä jatkotutkimuksille.

Muilta osin metallien esiintymismuodot vaikuttavat pääosin vastaavan kyseisten metallien normaaleja esiintymismuotoja maaperässä. Menetelmien tehoissa ei vaikuta olevan suuria eroja, joskin $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ -uutto on aavistuksen tehokkaampi kuin H_2O_2 -askorbiinihappouutto. Sekvenssiuuton sulfidiselektiivinen vaihe on melko hyvin verrannollinen yksittäisten sulfidiselektiivisten uuttojen kanssa, joskin lyijyn suhteen kyseinen uutto vaikuttaisi olevan heikompi.

Huolimatta aineiston vähyydestä osoittavat tulokset silti, että moreenigeokemiallisissa malminetsintä- ja ympäristötutkimuksissa on aiheellista ja jopa välttämätöntä tutkia metallien esiintymismuotoja analysoitujen kokonaismetallipitoisuuksien lisäksi käyttäen sekä erilaisia osittaisuuttomenetelmiä että mineralogista tutkimusta. Kokonaisvaltaisemman kuvan alueen moreenin metallien esiintymismuodoista saamiseksi lisätutkimukset ovat tarpeellisia.

7. KIITOKSET

Erityisesti haluan kiittää Vesa Peuraniemeä gradun aiheesta, sekä arvokkaasta opastuksesta. Lisäksi kiitän gradun tekemisessä merkittävästi ohjauksellaan auttanutta Seija Kulttia, sekä eri vaiheissa prosessia hyödyllisiä neuvoja antaneita Juha Karhua, Veli-

Pekka Salosta, Petri Peltosta ja Henrik Kalliomäkeä. Kiitos myös Radoslaw Michalikille SEM:in käyttöön perehdyttämisestä, sekä sen käyttöön liittyvistä neuvoista. Viimeiseksi haluan vielä kiittää perhettäni ja ystäviä tuesta ja olemassaolosta.

8. VIITELUETTELO

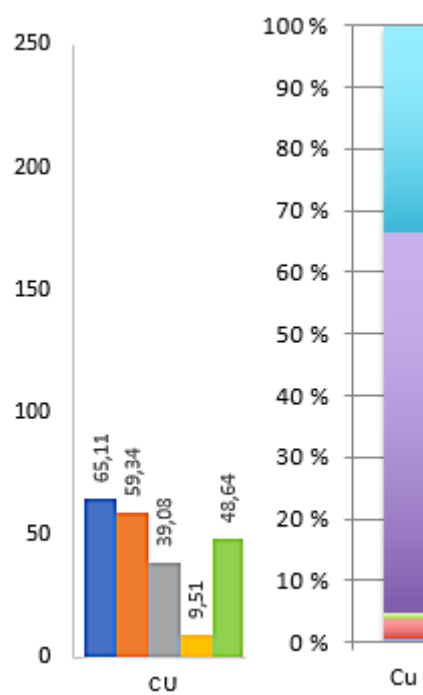
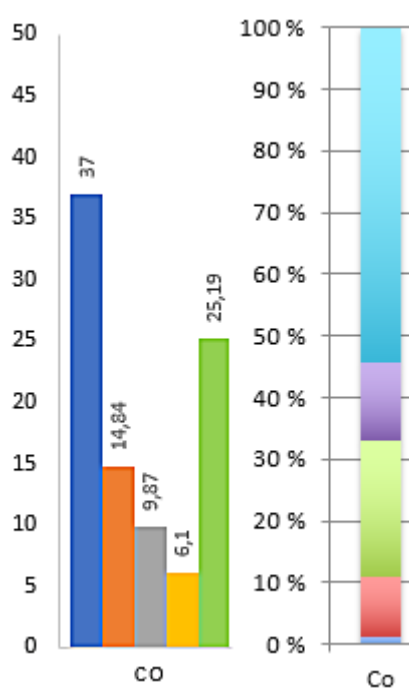
- Ahtonen, N. 1996. Pohjois-Pohjanmaan liuskejakson mustaliuskeiden geokemia, mineralogia ja petrofysiikka malminetsinnän kannalta. Pro gradu-tutkielma, Oulun yliopisto, geotieteiden ja tähtitieteen laitos, 77 s.
- Alapieti, T., Gehör, S., Heikura, P., Kärki, A. ja Peuraniemi, V. 2000. Pohjois-Pohjanmaan malmiprojekti 1996–2000: Loppuraportti, Oulun Yliopisto, geotieteiden laitos, 102 s.
- Anju, M. ja Banerjee, D.K. 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere* 78, 1393–1402.
- Bacon, J.R. ja Davidson, C.M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst* 133, 25–46.
- Chao, T.T. ja Sanzolone R.F. 1977. Chemical dissolution of sulfide minerals. *Journal of Research of the US Geological Survey* 5, 409–412.
- Colín-García, M., Heredia, A., Cordero, G., Camprubí, A., Negrón-Mendoza, A., Ortega-Gutiérrez, F., Beraldi, H., ja Ramos-Bernal, S. 2016. Hydrothermal vents and prebiotic chemistry: a review. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 68, 599–620.
- De Vos, W. ja Tarvainen T. (toim.) 2006. Geochemical atlas of Europe part 2: Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications. Geological Survey of Finland, Espoo, 692 s.
- Emsbo, P. 2009. Geologic criteria for the assessment of sedimentary exhalative (sedex) Zn-Pb-Ag deposits. U.S. Geological Survey Open-File Report 2009-1209, 21 s.
- Hirvas, H. 1991. Pleistocene stratigraphy of Finnish Lapland. Geological Survey of Finland, Bulletin 354, 123 s.
- Honkamo, M. 1988. Haukiputaan ja Kiimingin kartta-alueiden kallioperä. Suomen geologinen kartta 1:100 000, kallioperäkarttojen selitykset, lehdet 2533 ja 3511. Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 46 s.
- Honkamo, M., 1989, Pohjois-Pohjanmaan vulkaniitit. Lapin vulkaniittiprojektin raportti 89, Geologian tutkimuskeskus, 46 s.
- Hytönen, Kai. 1999. Suomen mineraalit. Geologian tutkimuskeskus, erillisjulkaisu, 399 s.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants. 3. laitos. CRC Press, Boca Raton, 413 s.
- Kauranne, K., Salminen, R. ja Eriksson, K. (toim.). 1992. Handbook of Exploration Geochemistry Volume 5 – Regolith Exploration Geochemistry in Arctic and Temperate Terrains. Elsevier, Amsterdam, 443 s.
- Korkiakoski, E. 2002. Pohjois-Pohjanmaan liuskealueen sinkki-kupari-lyijy-hopea- ja kultamalmitutkimukset vuosina 1990–1999: Loppuraportti, Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti M19/2533/2534/3511/3422/3424/-02/1/10, 69 s.
- Korkiakoski, E.A. ja Laajoki, K. 1988. The palaeosedimentology of the early Proterozoic Salahi Schist Belt, central Finland. Geological Survey of Finland, Special Paper 5, 49–73.
- Lecomte, A., Cathelineau, M., Deloulu, E., Brouand, M., Peiffert, C., Loukola-Ruskeeniemi, K., Pohjolainen, E. ja Lahtinen, H. 2014. Uraniferous bitumen nodules in the Talvivaara Ni–Zn–

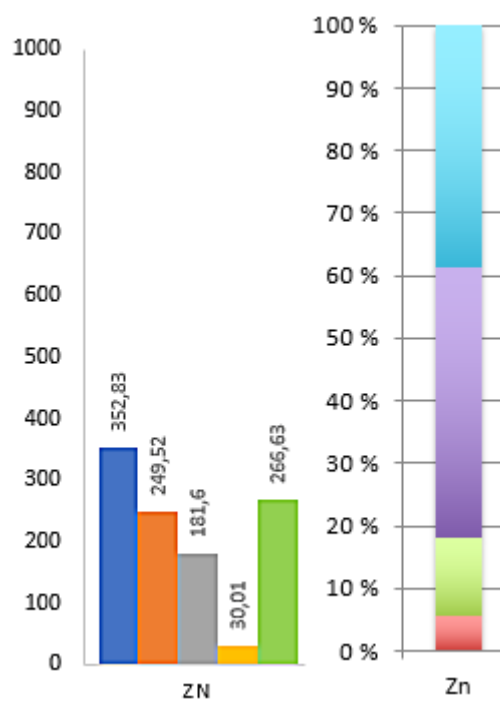
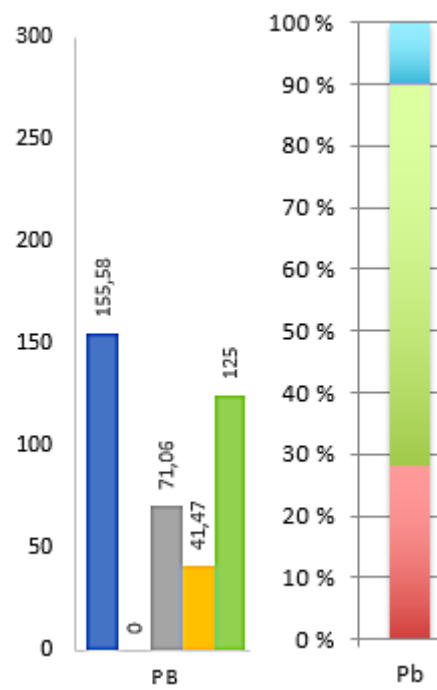
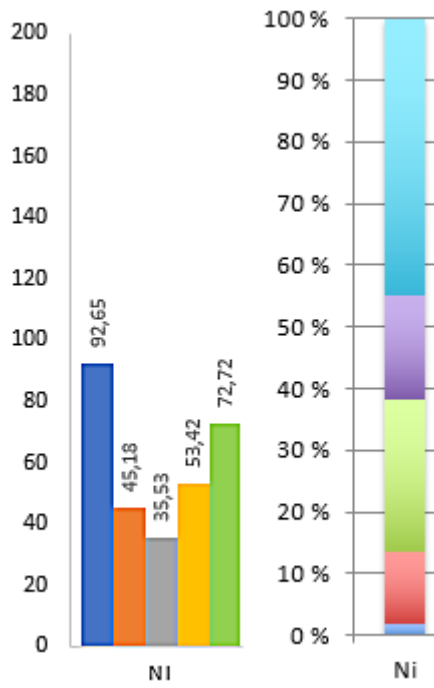
- Cu–Co deposit (Finland): influence of metamorphism on uranium mineralization in black shales. *Mineralium Deposita* 49, 513–533.
- Lehtinen, M., Nurmi, P. ja Rämö, T. (toim.) 2005. Precambrian Bedrock of Finland – Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield. Elsevier, Amsterdam, 736 s.
- Loukola-Ruskeeniemi, K. 1999. Origin of black shales and the serpentinite-associated Cu–Zn–Co ores at Outokumpu, Finland. *Economic Geology* 94, 1007–1028.
- Loukola-Ruskeeniemi, K., ja Lahtinen, H. 2013. Multiphase evolution in the black-shale-hosted Ni–Cu–Zn–Co deposit at Talvivaara, Finland. *Ore Geology Reviews* 52, 85–99.
- Loukola-Ruskeeniemi, K., Gaal, G. ja Karppanen, T. 1991. Geochemistry, structure and genesis of the Hammaslahti copper mine – explorational tools for a sediment-hosted massive sulphide deposit. Geological Survey of Finland, Special Paper 12, 101–106.
- Maghfouri, S. ja Hosseinzadeh, M.R. 2018. The early Cretaceous Mansourabad shale-carbonate hosted Zn–Pb (–Ag) deposit, central Iran: An example of vent-proximal sub-seafloor replacement SEDEX mineralization. *Ore Geology Reviews* 95, 20–39.
- McMartin I. ja McClenaghan M.B. 2001. Till geochemistry and sampling techniques in glaciated shield terrain: a review. Geological Society of London, Special Publication 185, 19–43.
- Nenonen, J., Johansson, P., Kontas, E., Korkiakoski, E., Kvist, M. ja Rossi, S. 2000. Concrete-like till: A scientific and economic problem. *Bulletin of the Geological Society of Finland* 72, 1–2.
- Patton, H., Hubbard, A., Andreassen, K., Auriac, A., Whitehouse, P.L., Stroeve, A.P., Shackleton, C., Winsborrow, M., Heyman, J. ja Hall, A.M. 2017. Deglaciation of the Eurasian ice sheet complex. *Quaternary Science Reviews* 169, 148–172.
- Peuraniemi, V ja Eskola T. 2013. Glacial dispersal and mode of occurrence of metals in till and esker gravel at Kumpuselkä, northern Finland. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 13, 195–203.
- Queiroz, H.M., Nobrega, G.N., Ferreira, T.O., Almeida, L.S., Romero, T.B., Santaella, S.T., Bernardino, A.F. ja Otero, X.L. 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of the Total Environment* 637, 498–507.
- Rao C.R.M., Sahuquillo A. ja Lopez Sanchez J.F. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air and Soil Pollution* 189, 291–333.
- Roebbert, Y., Rabe, K., Lazarov, M., Schuth, S., Schippers, A., Dold, B. ja Weyer, S. 2018. Fractionation of Fe and Cu isotopes in acid mine tailings: Modification and application of a sequential extraction method. *Chemical Geology* 493, 67–79.
- Rosentau, A., Harff, J., Oja T. ja Meyer, M. 2012. Postglacial rebound and relative sea level changes in the Baltic Sea since the Litorina transgression. *Baltica* 25, 113–120.
- Sarala P. ja Peuraniemi V. 2007. Exploration using till geochemistry and heavy minerals in the ribbed moraine area of southern Finnish Lapland. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 7, 195–205.
- Tack, F.M.G. ja Verloo M.G. 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 59, 225–238.
- Taylor, S.R. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 275–286.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. ja Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry* 51, 844–851.
- Tourtelot, H.A. 1979. Black shale – its deposition and diagenesis. *Clays and Clay Minerals* 27, 313–321.
- Welz, B. ja Sperling, M. 1999. Atomic Absorption Spectrometry. 3. laitos. WILEY-VCH, Weinheim, 940 s.

LIITTEET

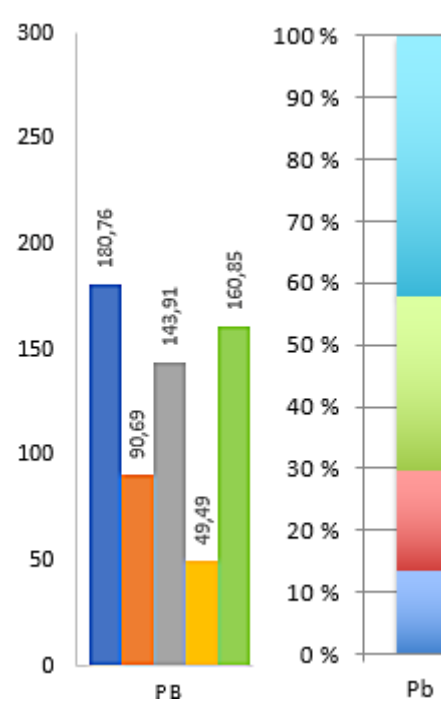
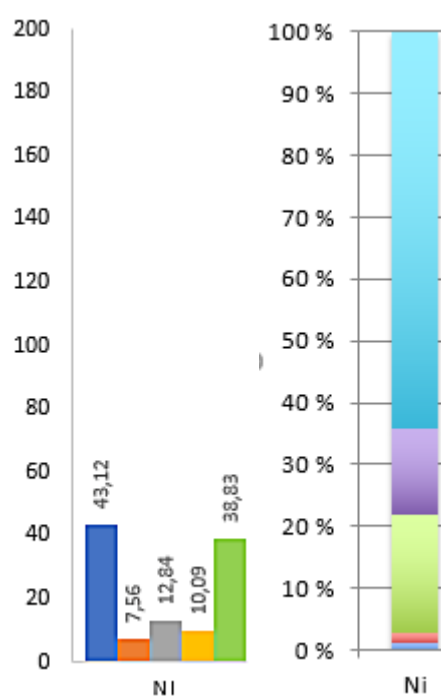
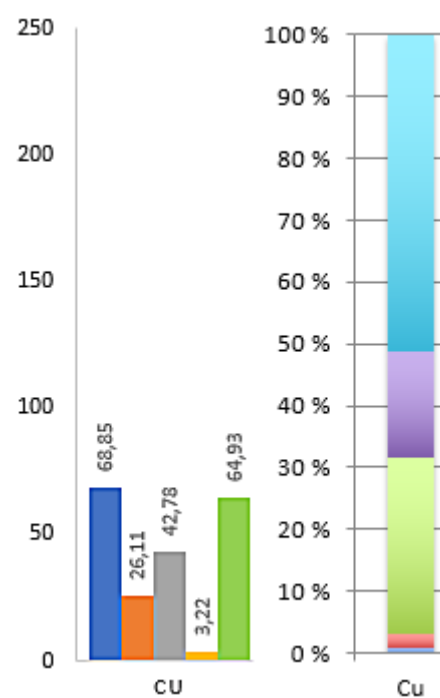
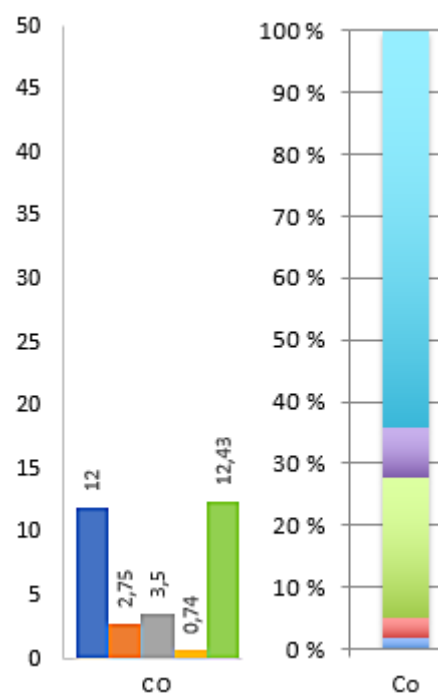
Kuvien 6, 7, 8, 9 ja 10 kemiallisten menetelmien vertailudiagrammit suurennettuina versioina näyte kerrallaan:

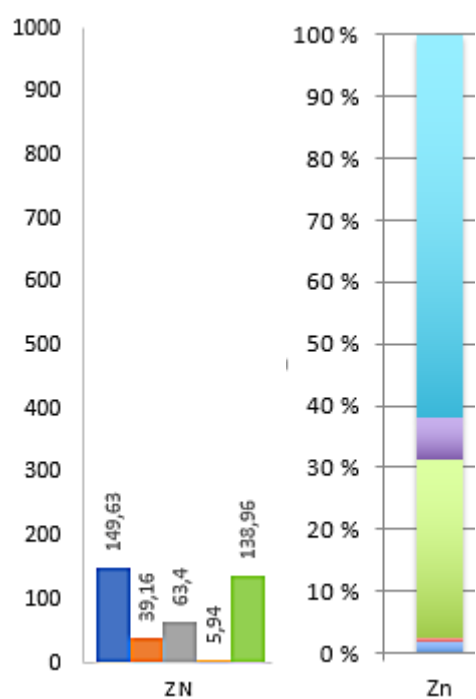
181413 15-25



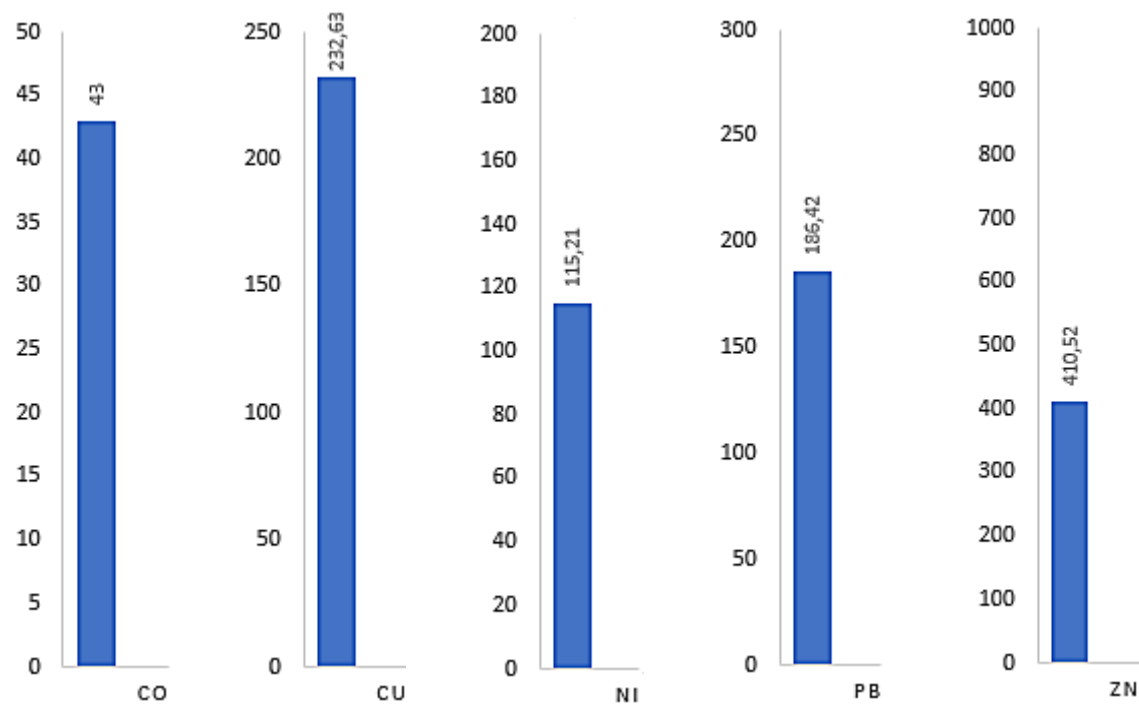


181430 10-16

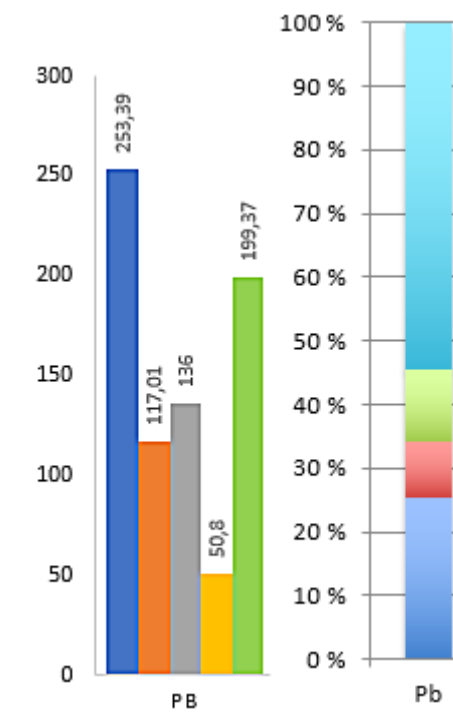
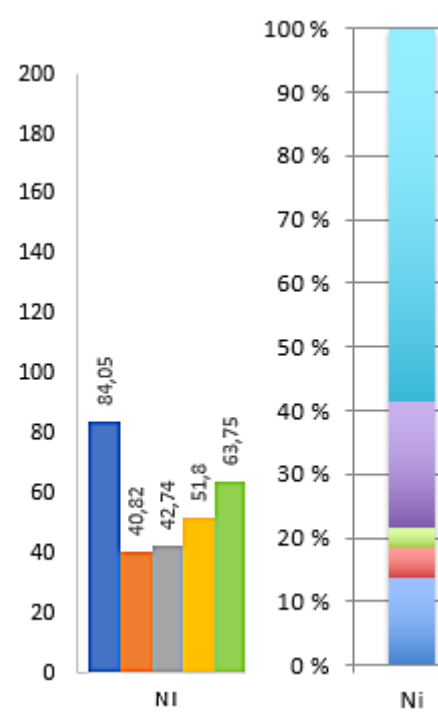
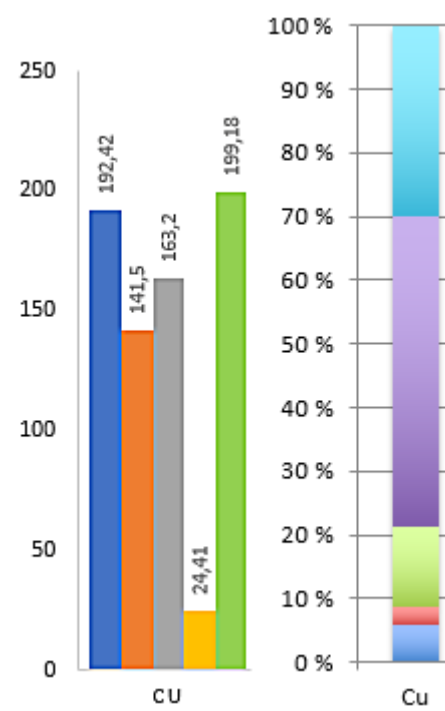
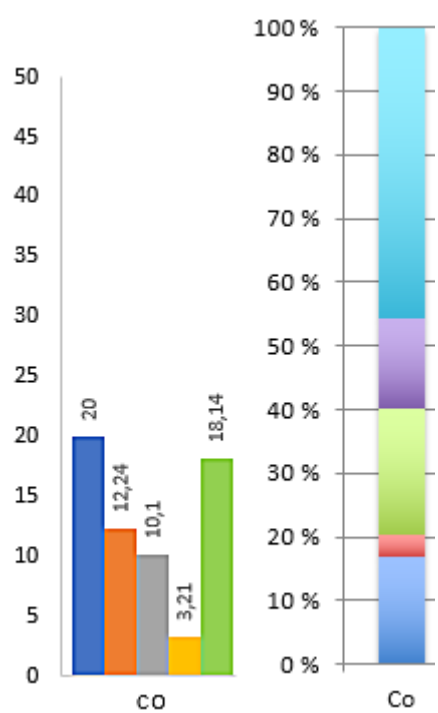


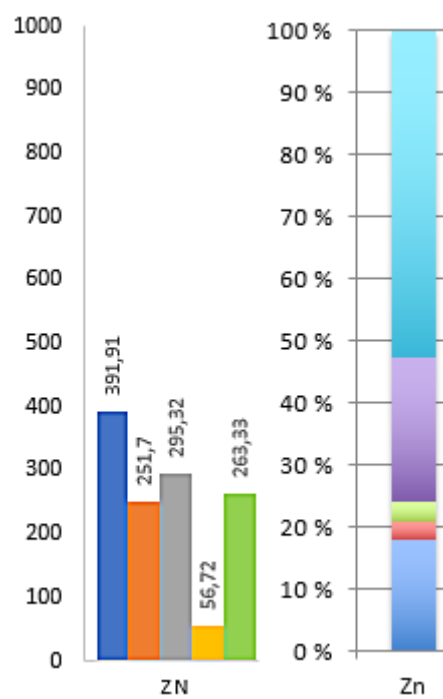


181431 10-20

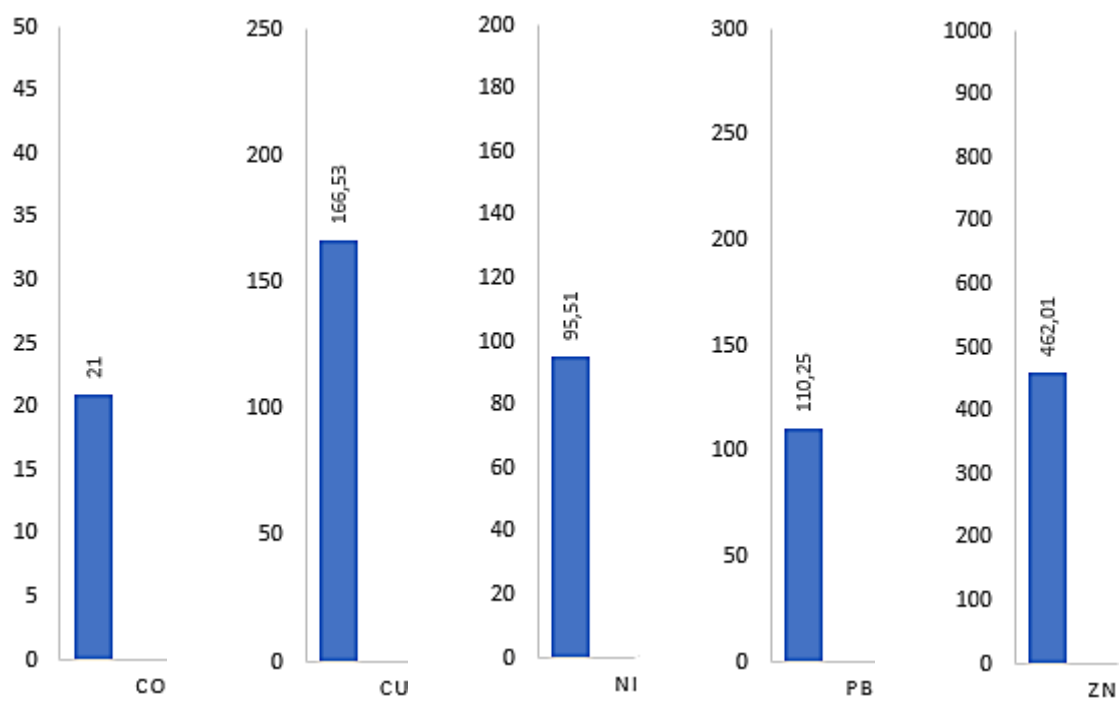


181431 20-30

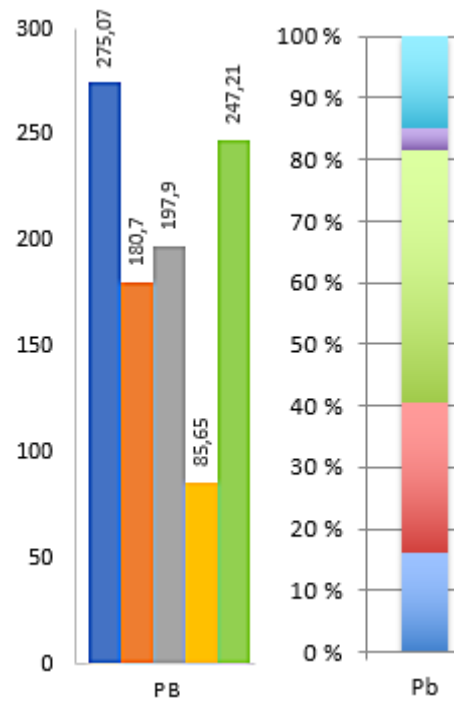
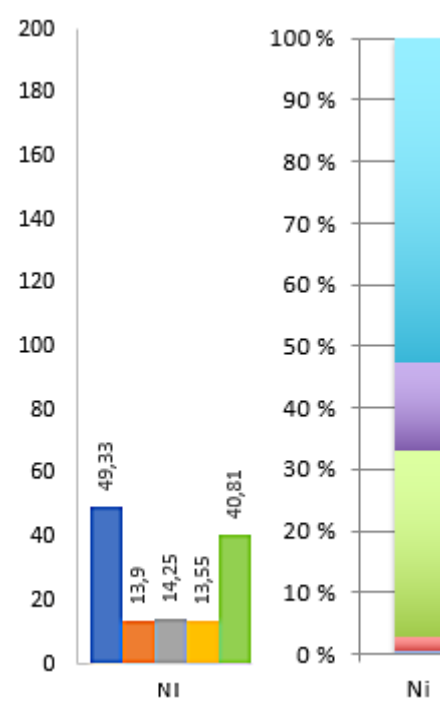
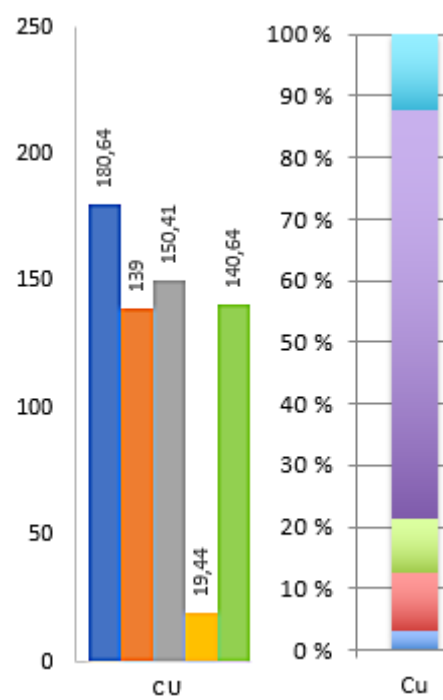
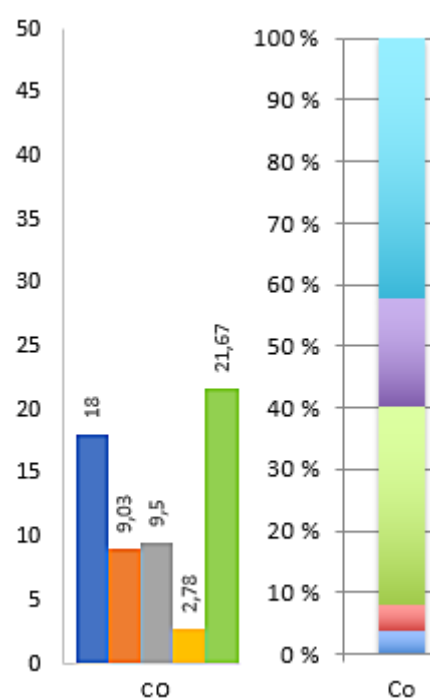


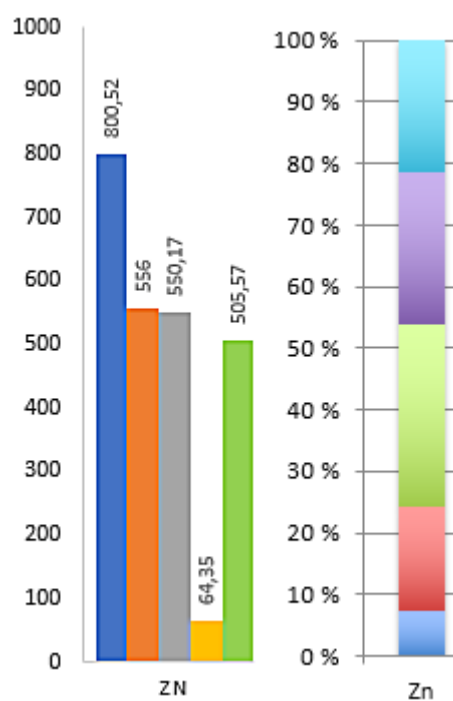


181431 30-40

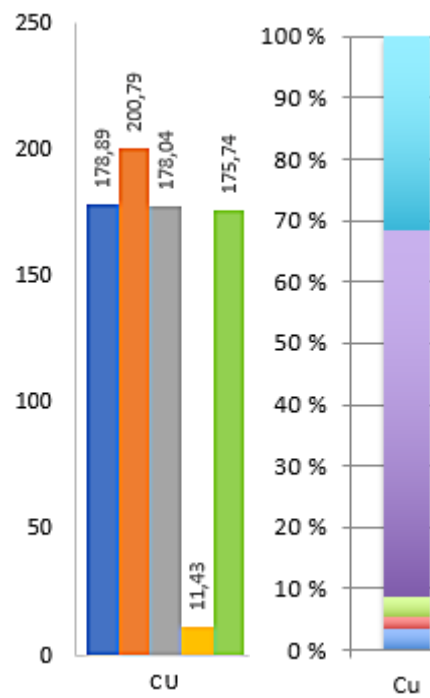
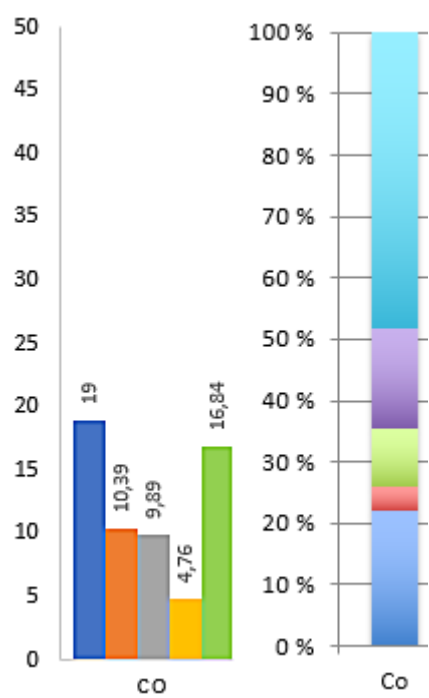


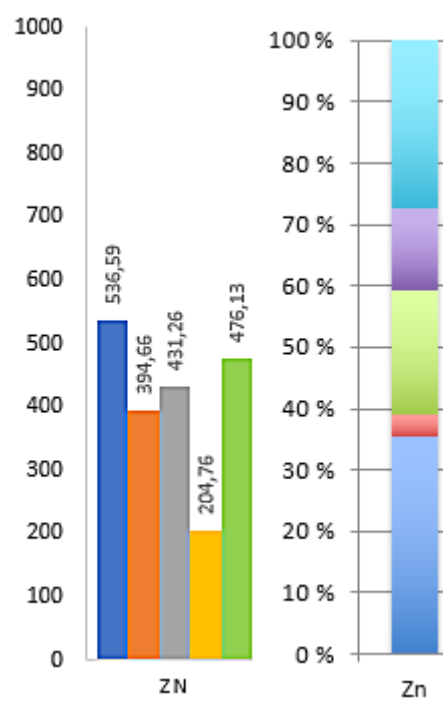
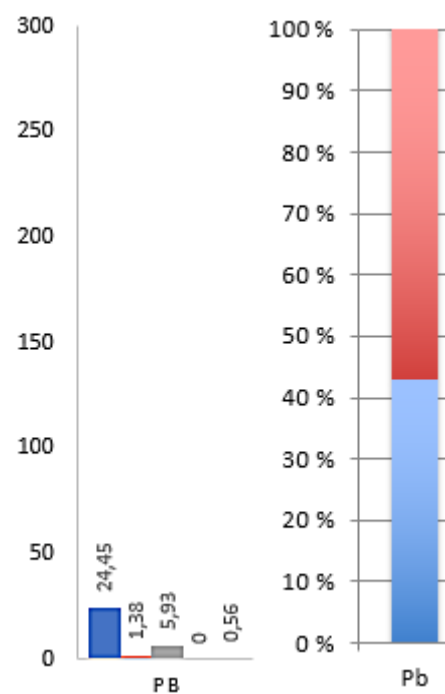
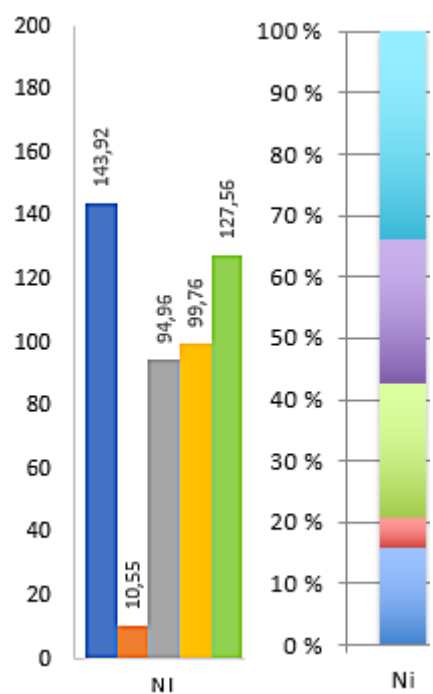
181477 125-137



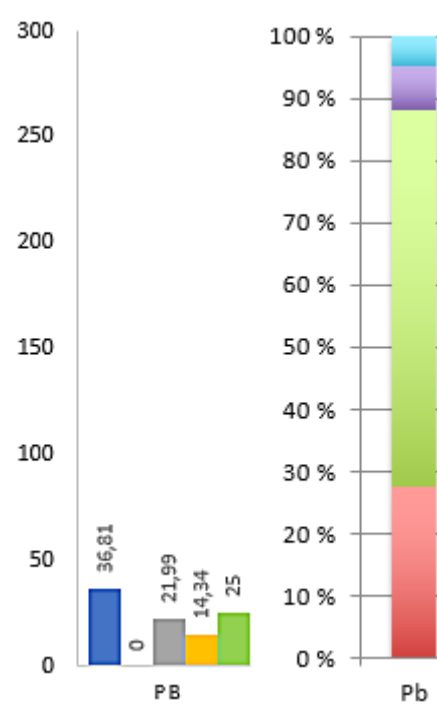
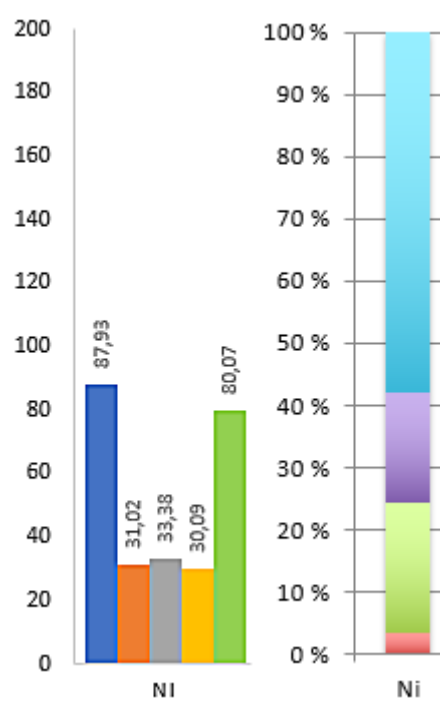
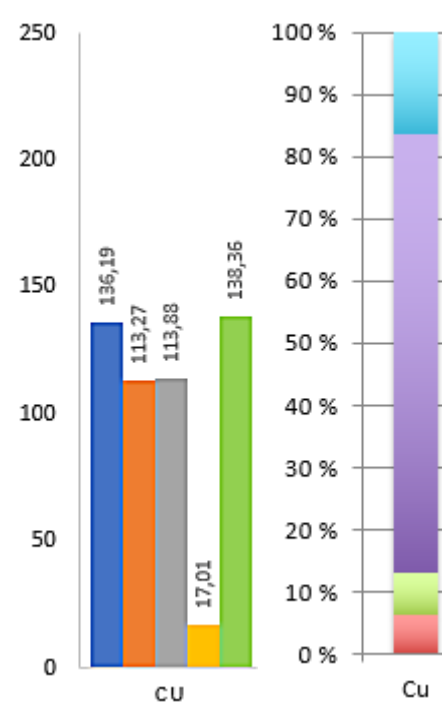
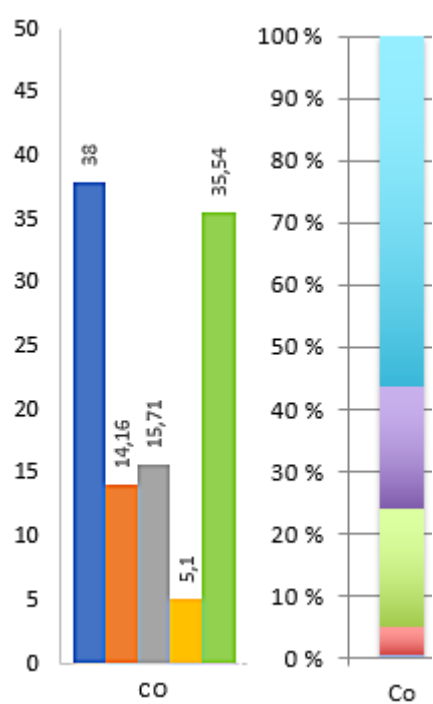


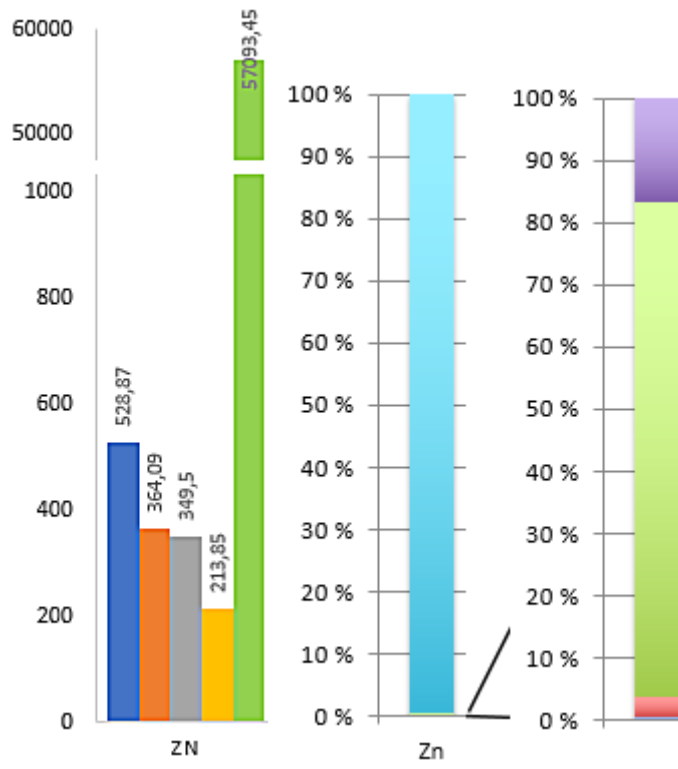
181516 40-46



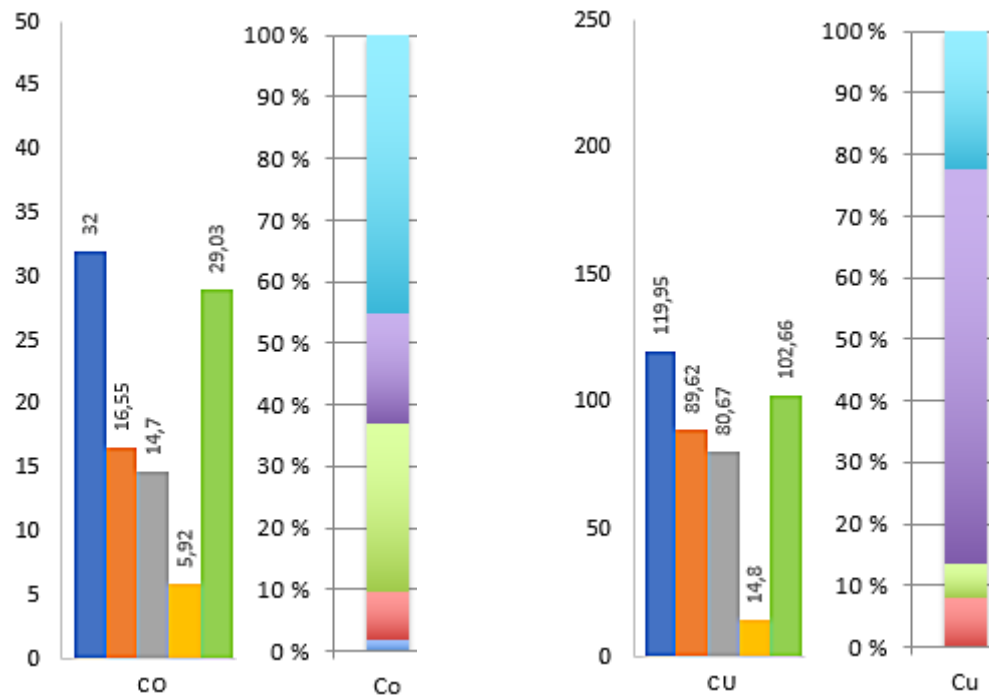


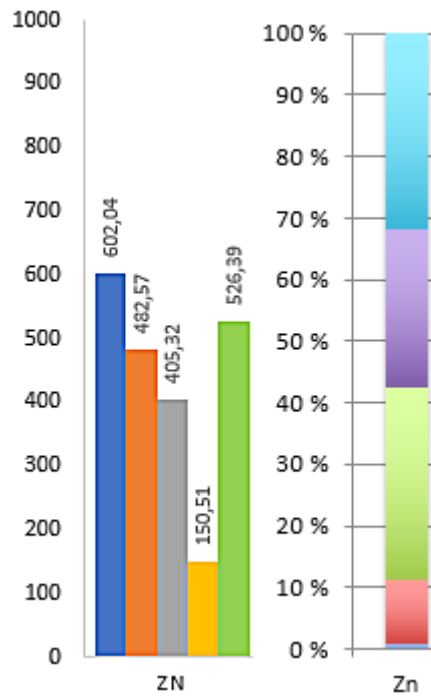
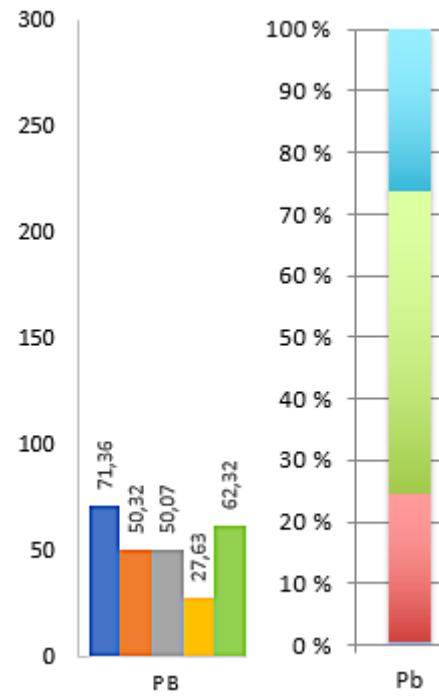
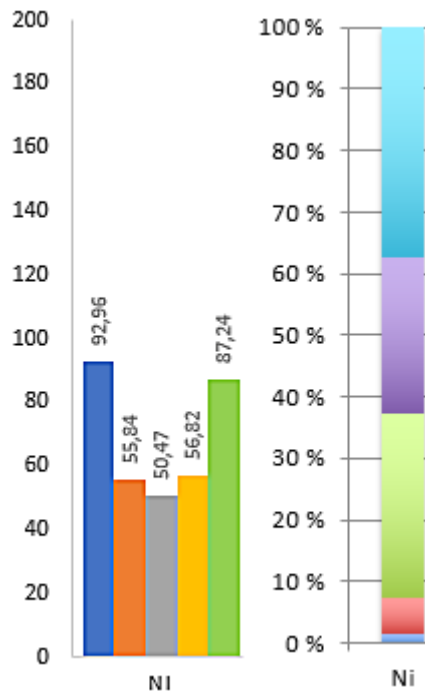
181526 50-60



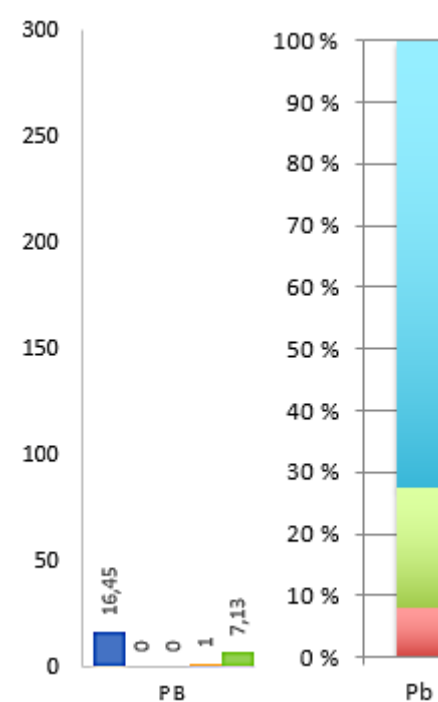
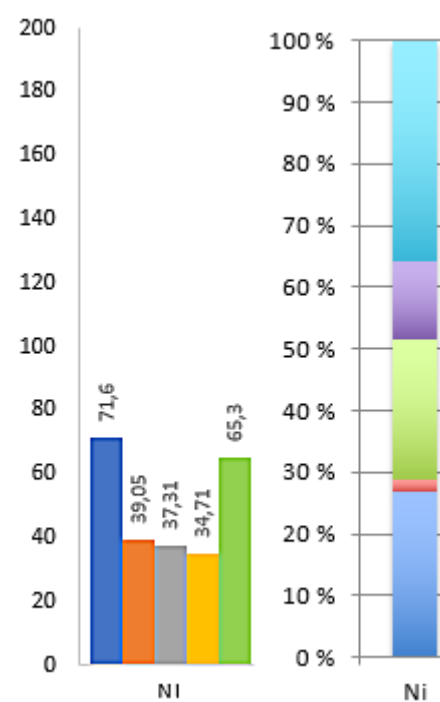
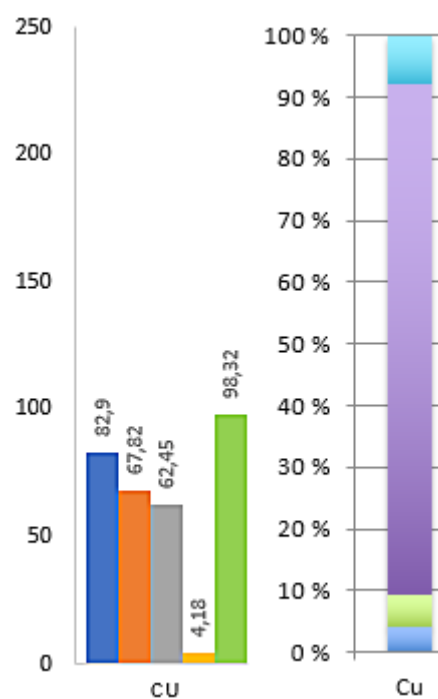
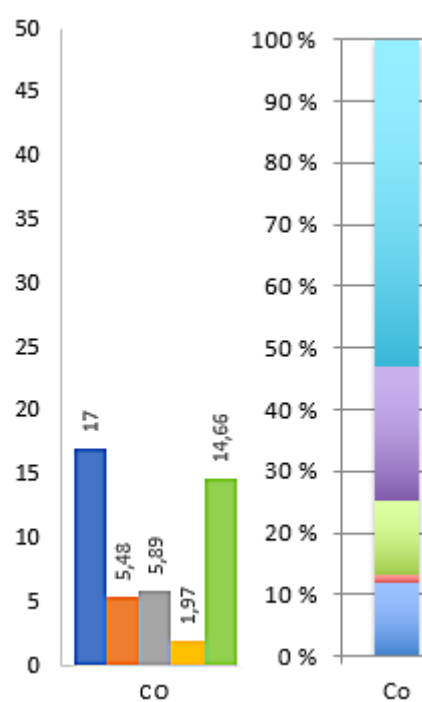


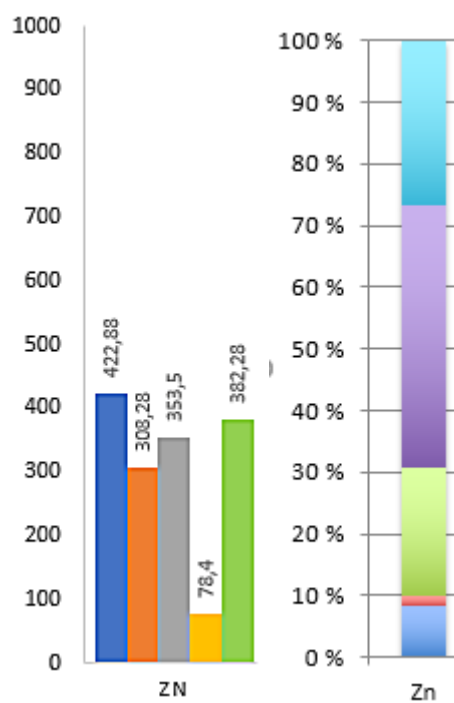
181526 60-74



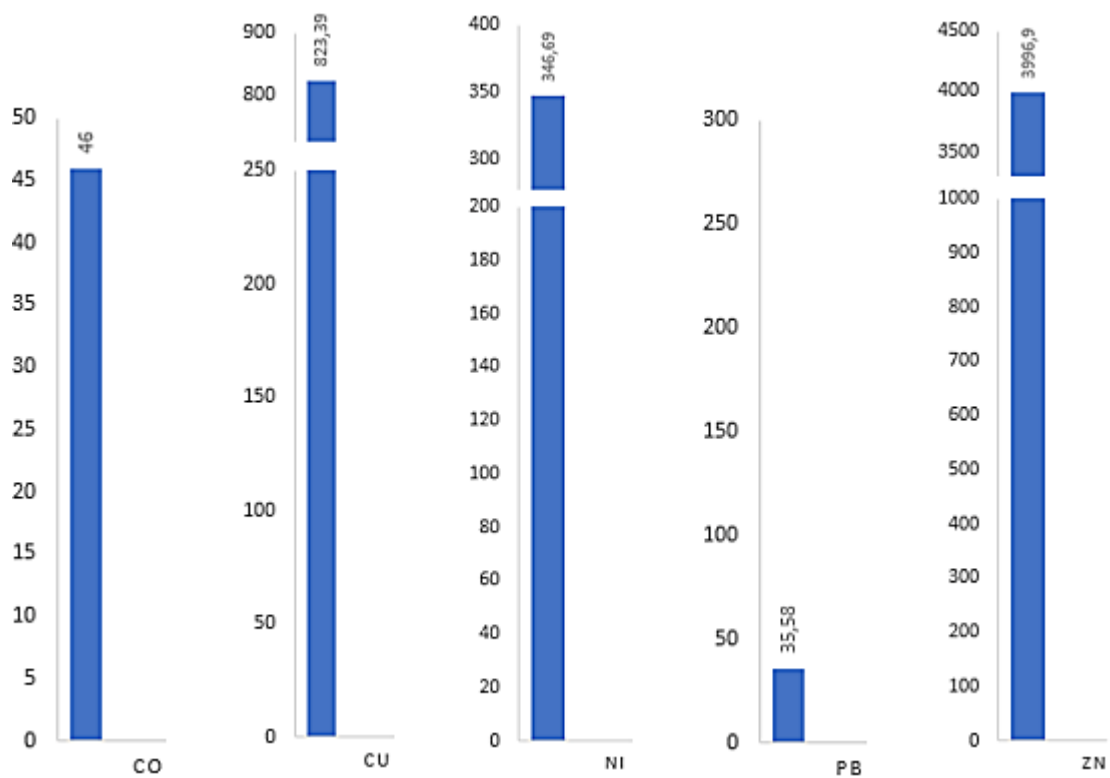


181541 30-40

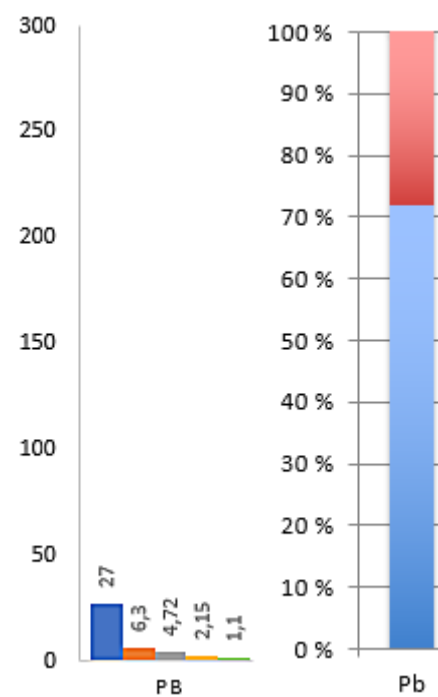
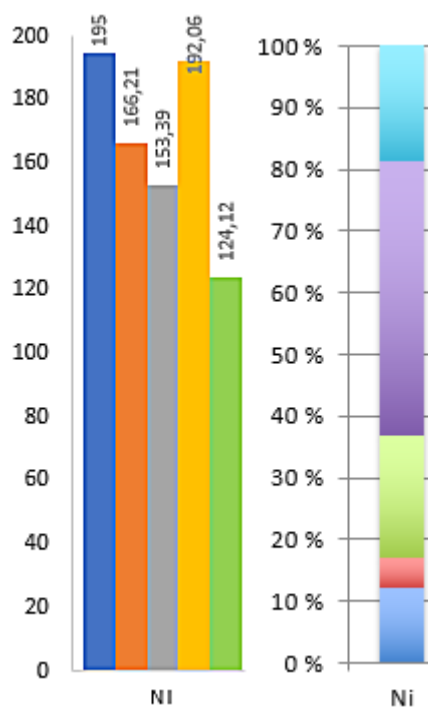
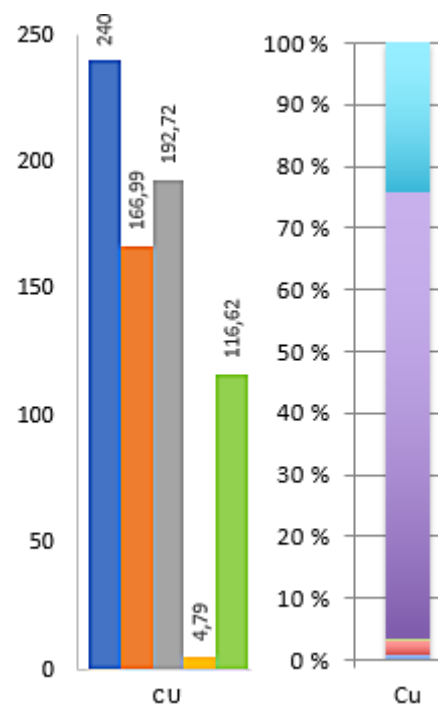
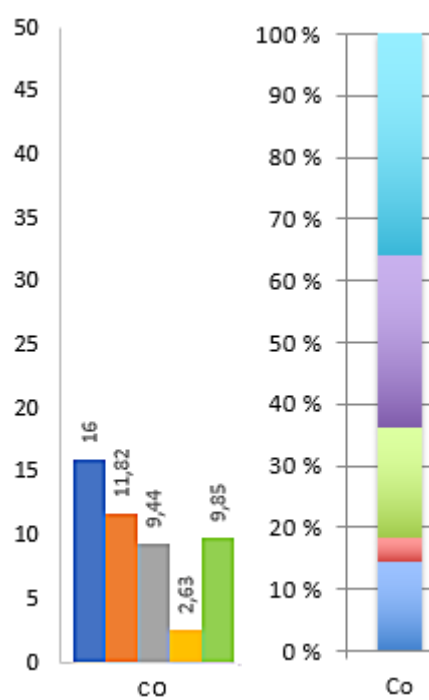


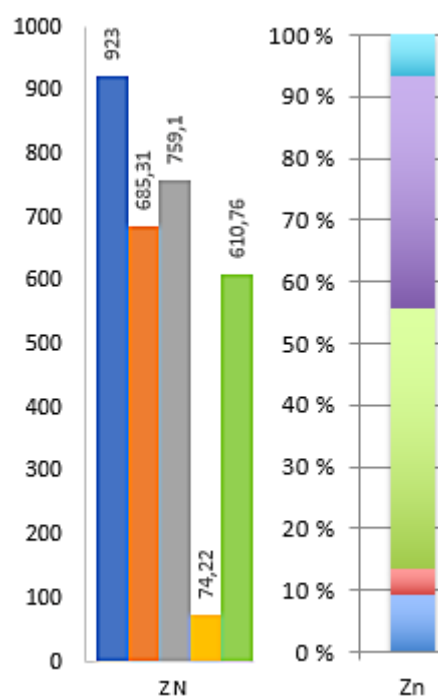


181541 40-45

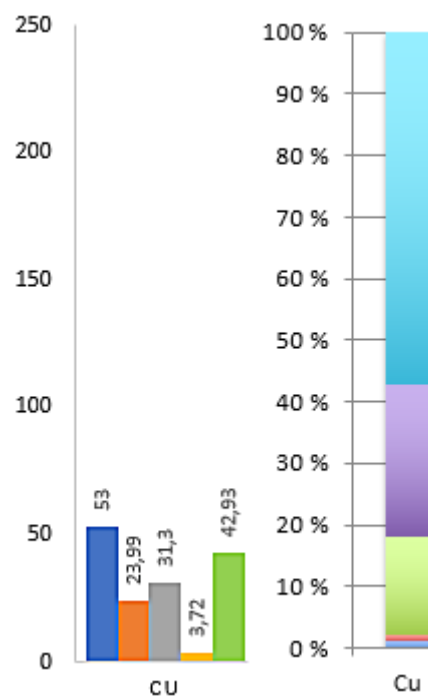
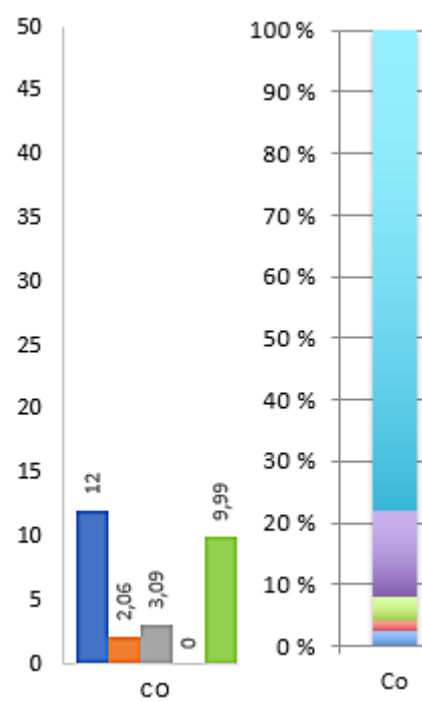


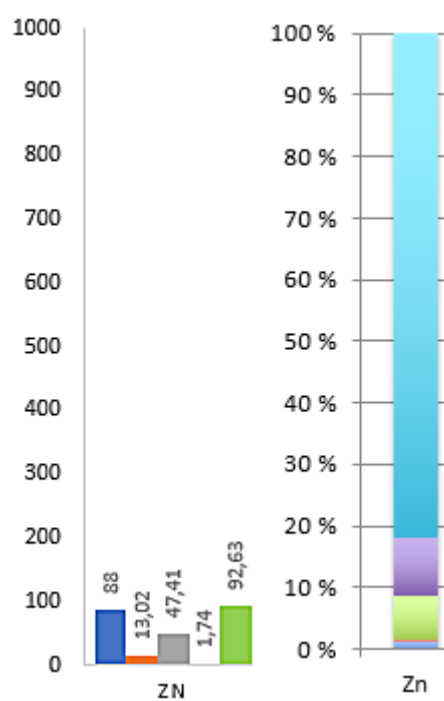
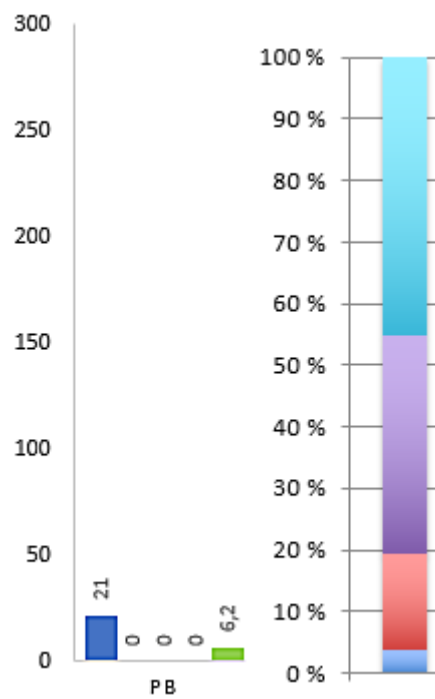
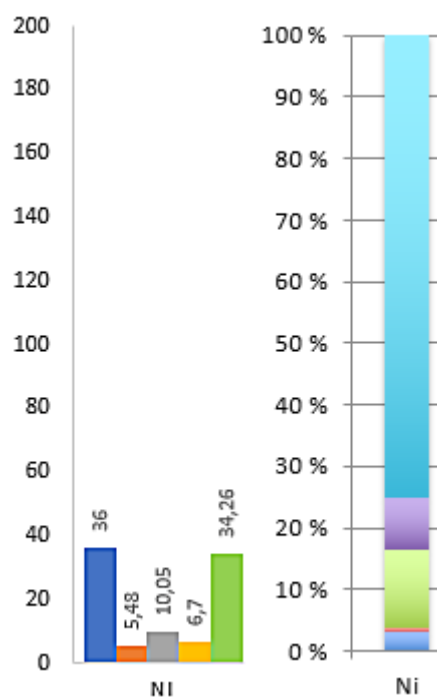
181604 30



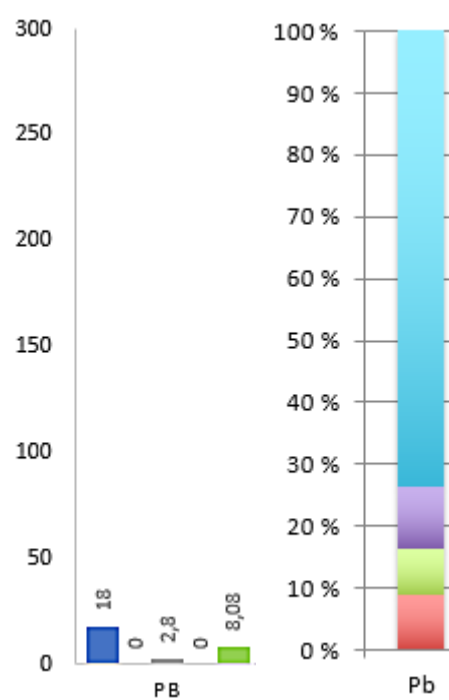
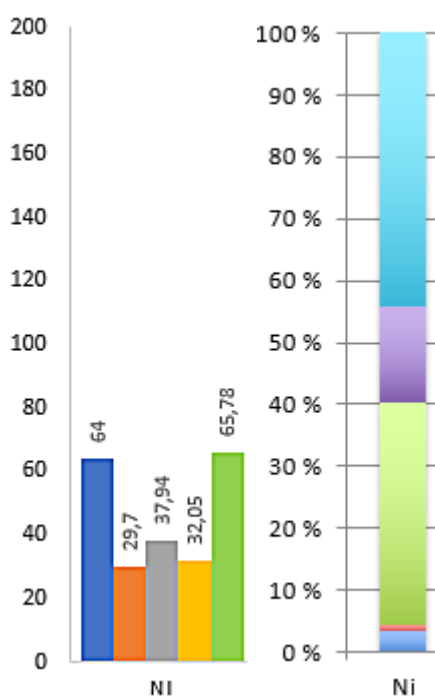
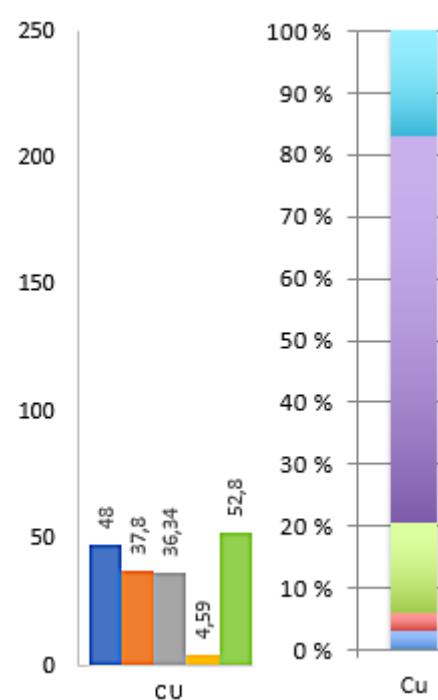
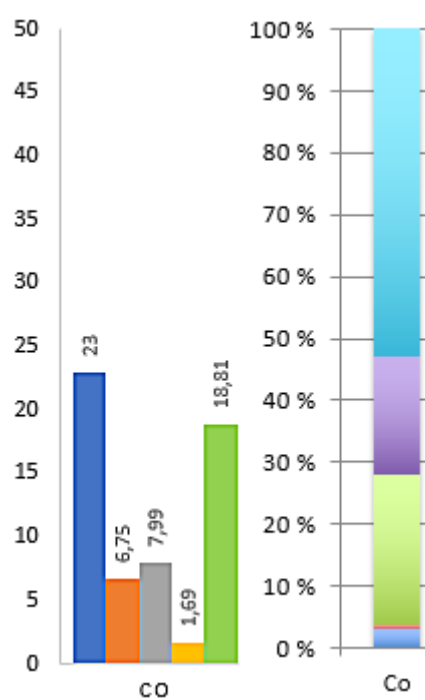


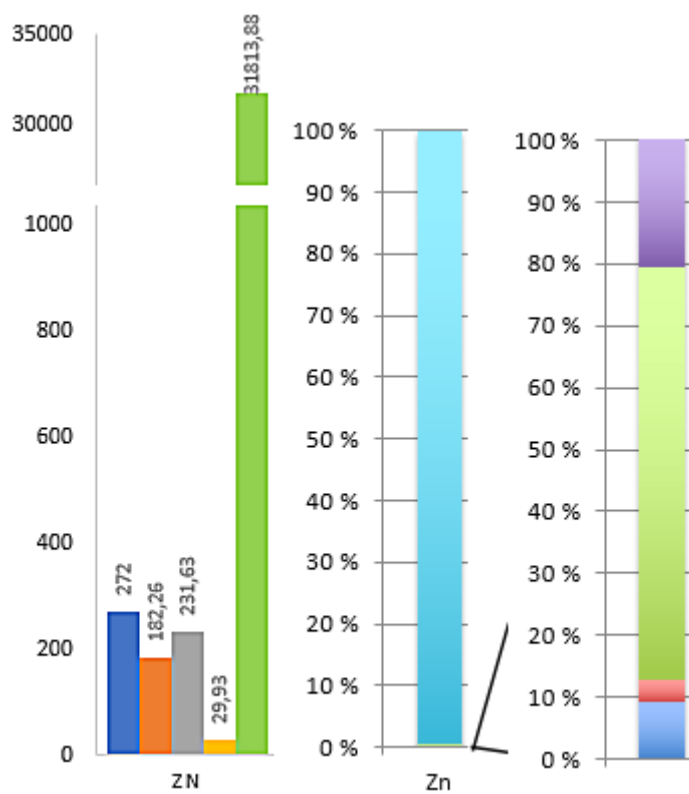
181607 15



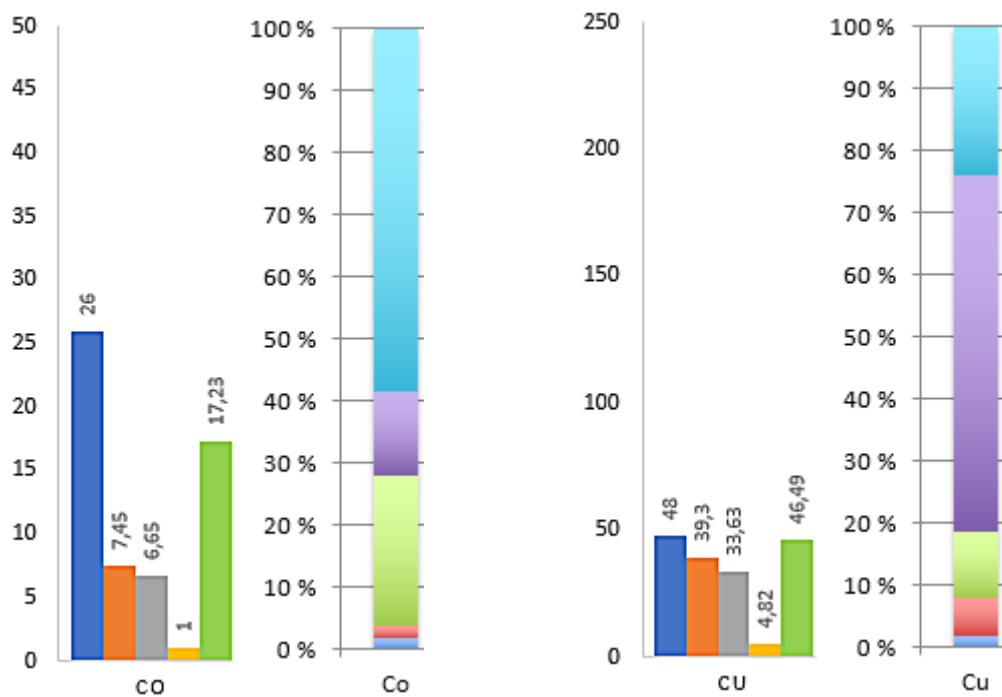


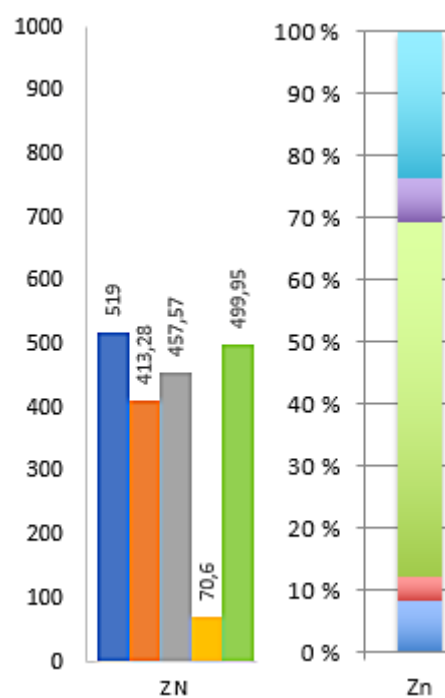
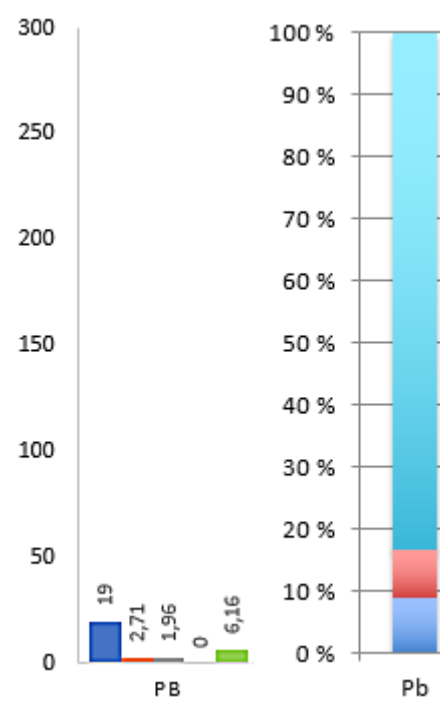
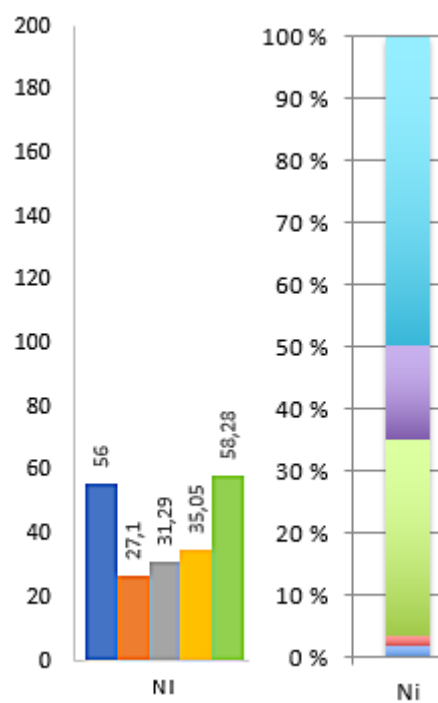
181607 20



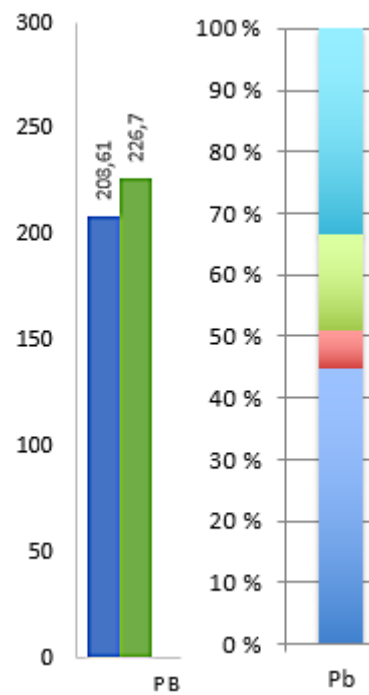
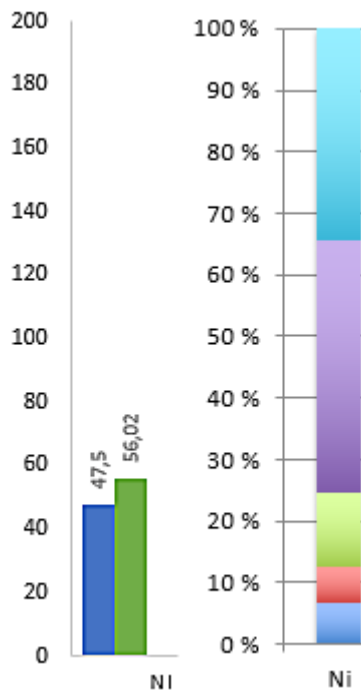
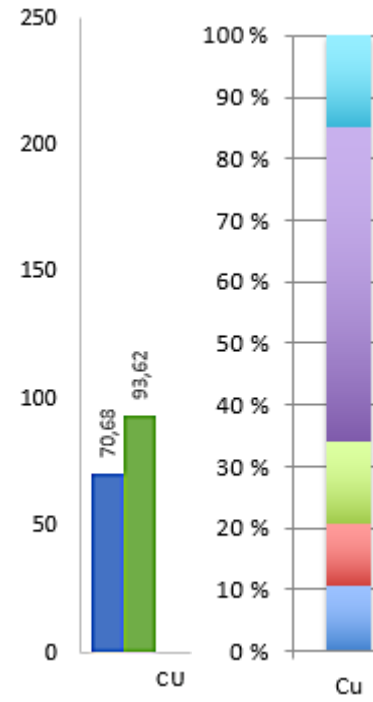
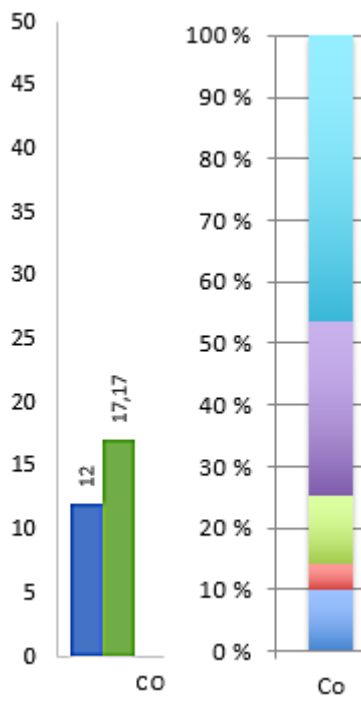


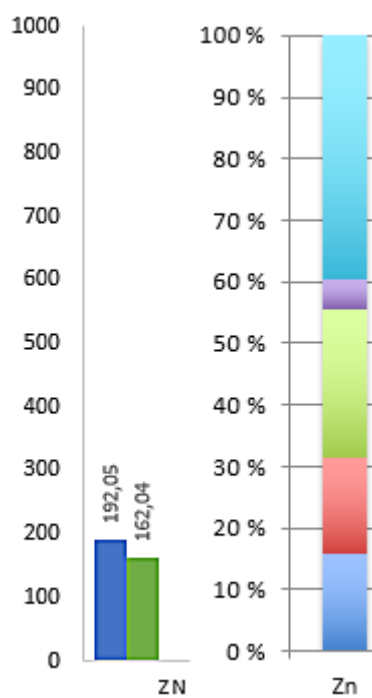
181607 25



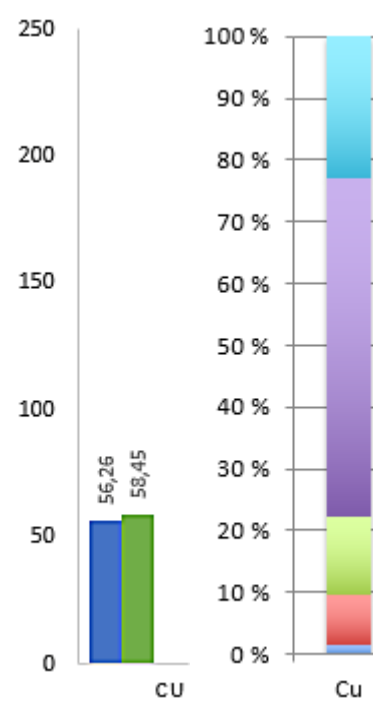
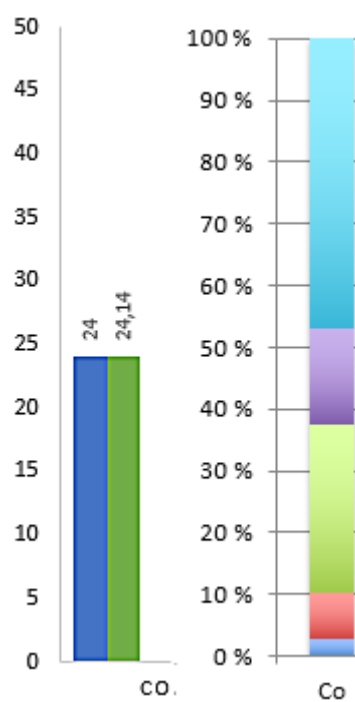


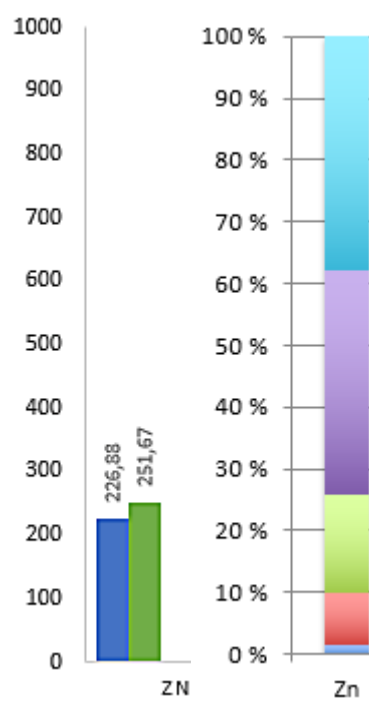
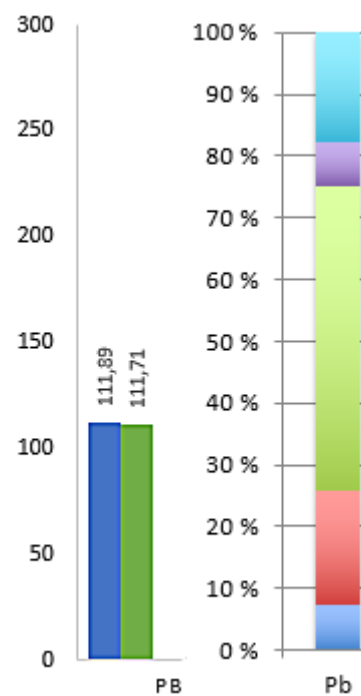
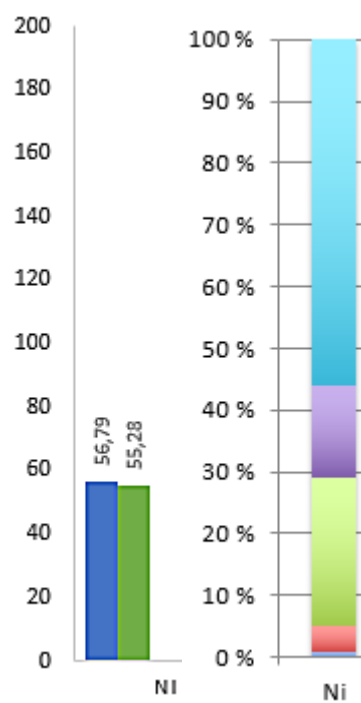
181465 60-70



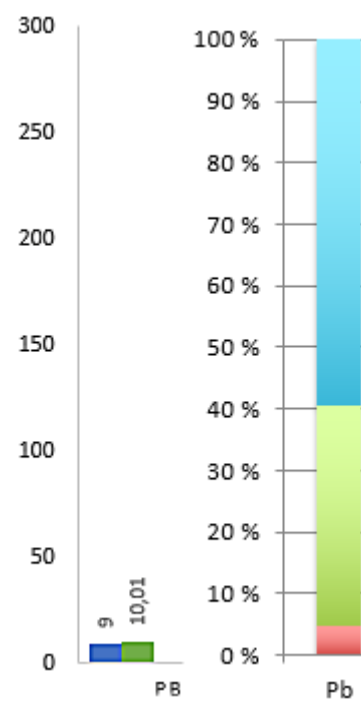
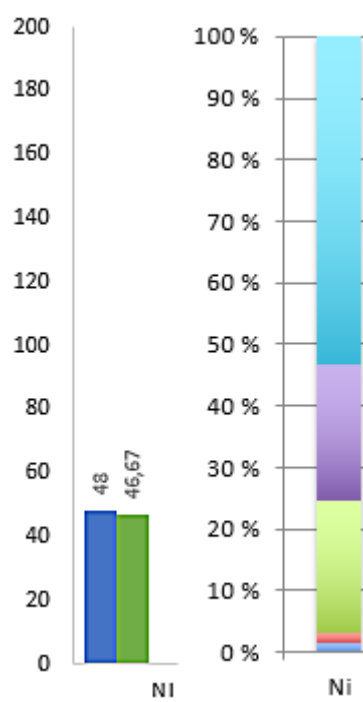
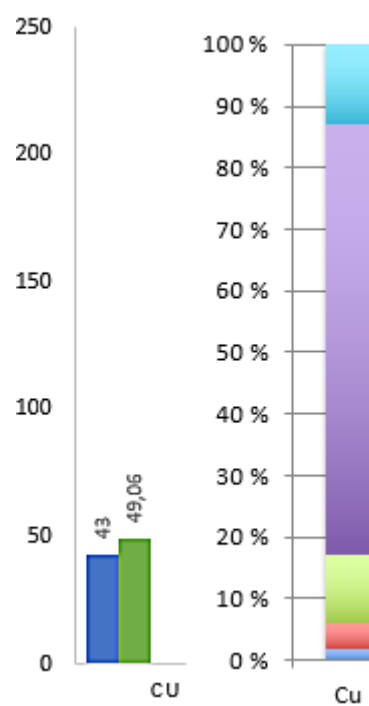
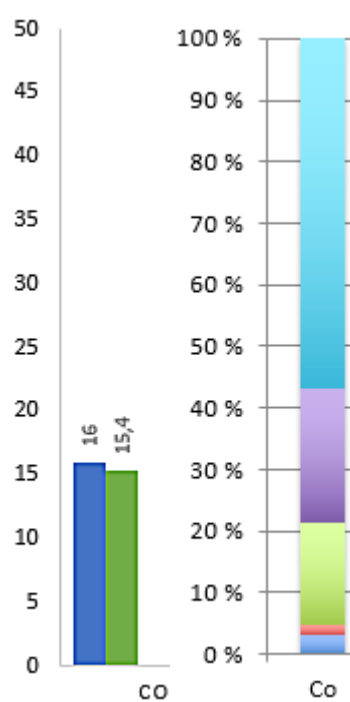


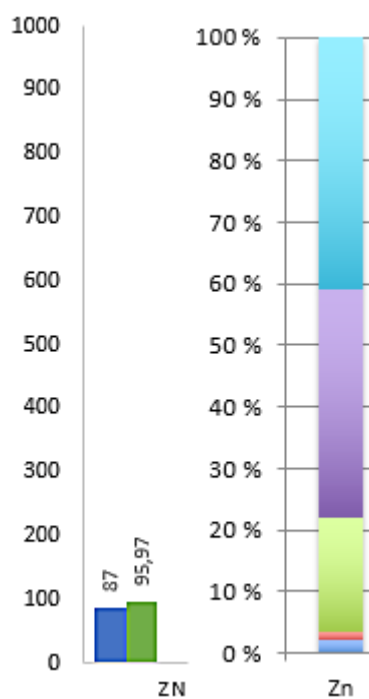
181482 50-53



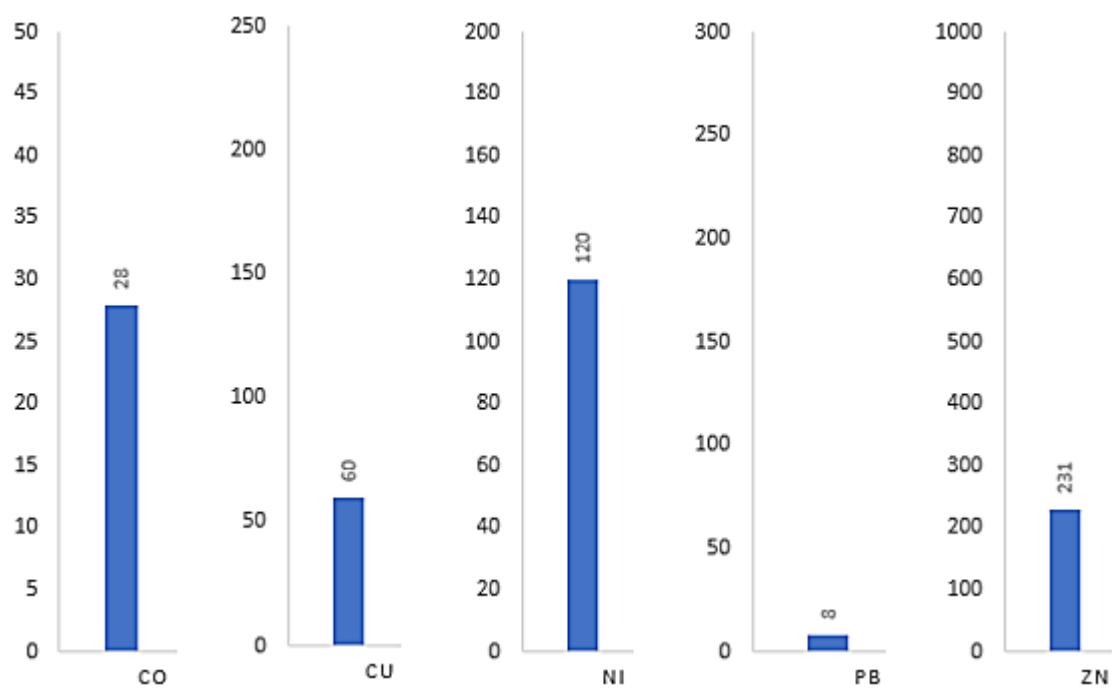


181611 40





1/99



2/99

